

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
DES NINHYDRIN-REDUKTIONS

von

HEINRICH FRÖLICH

aus Kassel-Oberzwehren



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0130

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

DES NINHYDRIN - REDUKTIONS.

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von

Heinrich Frölich
aus Kassel-Oberzwehren

167

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1958 bis
März 1960 im Institut für organische Chemie
der Universität Erlangen ausgeführt.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: **23. NOV. 1960**

Dekan: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse ,

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse.

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. Dann.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit.



Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Hesse

danke ich sehr für die Anregung zu dieser
Arbeit, für viele gute Ratschläge und wert-
volle Unterstützung bei ihrer Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER UND ALLGEMEINER TEIL

Seite:

Einleitung.		1
I	Zur Darstellung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.5	
	a) 2-Acetyl-1,3-diketoindan.	
	b) 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.	
II	Verseifung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan und	7
	Isolierung des Reduktons.	
	a) Verseifung und Aufarbeitung.	
	b) Weitere Reinigung des Reduktons.	8
III	Eigenschaften und Analysen des Reduktons	9
	a) Indirekte jodometrische Titration.	
	b) Direkte jodometrische Titration.	
	c) Verhalten des Reduktons bei Sublimation gegen Aceton/Trockeneis-Kühlung und Luftkühlung. Verhalten beim Erwärmen.	11
	d) UV-Spektren vom: Redukton, 1,3-Diketoindan, 1,2-Dimethoxy-indenon-3, 1-Methoxy-indenon-3 u. 1-Br-3-Isonitroso-indanon-2.	12
	e) JR-Spektren der unter d) genannten Substanzen	16
	f) Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse am isolierten Redukton. (1,2-Dihydroxy-indenon-3 bzw. 2-Hydroxy-1,3-diketoindan.)	22
IV	Darstellung des Dienoläthers des Reduktons und des Endäthers des 1,3-Diketoindan(1,2-Dimethoxy-indenon-3(E) u. 1-Methoxy-indenon-3(F))	
	Versuche zur Darstellung der Monoäther des Reduktons.	24
	a) Erstmalige Darstellung von 1,2-Dimethoxy-indenon-3(E)	
	b) Erstmalige Darstellung von 1-Methoxy-indenon-3(F)	
	c) Versuche zur Darstellung von 1-Methoxy-2-hydroxy-indenon-3 (G) u. 2-Methoxy-1,3-diketoindan (H)	26
V	Zur Reduktion von Ninhydrin mit komplexen Hydriden. Isolierung eines blauen Bleisalztes des Reduktons	27
VI	Andere Syntheserversuche.	28
	a) Erstmalige Darstellung von 1-Br-3-isonitroso-indanon-2 und Versuche zur Darstellung des 1-Br-2,3-Diketoindan.	
	a ₁) 1-Brom-indanon-2	29
	a ₂) 1-Br-3-isonitroso-indanon-2 (L)	

a ₃) Versuch der Verseifung von 1-Br-3-iso-nitroso-indanon-2 und SeO ₂ -Oxydation von 1-Br-indanon-2.	30
b) Umsetzung von 2-Br-2-Carbäthoxy-1,3-diketoindan mit Silber-Azetat in Alkohol.	31
VII Bis-beta-indanon (Ketol von Beta-indanon) als ungewolltes Produkt bei der Beta-indanon-Darstellung.	31

EXPERIMENTELLER TEIL

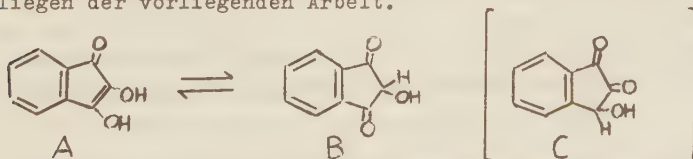
I Zur Darstellung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.	34
a) Darstellung von 2-Acetyl-1,3-diketoindan.	
b) Darstellung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.	35
II/III Verseifung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan und Isolierung des Reduktions.	36
a) Verseifung und Aufarbeitung.	
b) Weitere Reinigung und Analysen d.Reduktions.	37
b ₁) Wiederholte Sublimation.	
b ₂) Auswaschen mit Toluol und wiederholte Sublimation.	38
b ₃) Analysen des nach b ₂ gereinigten Produktes: Indirekte jodometrische Titration.	
Elementaranalyse.	39
Direkte jodometrische Titration	
IV Darstellung des Dienoläthers des Reduktions und des Enoläthers des 1,3-Diketoindans. (1,2-Dimethoxy-indenon-3 (E) u. 1-Methoxy-indenon-3 (F))	40
a) Darstellung von 1,2-Dimethoxy-indenon-3 (E)	
b) Darstellung von 1-Methoxy-indenon-3 (F).	41
V Reduktion von Ninhydrin mit KBH ₄ und Isolierung eines blauen Bleisalzes.	42
VI Andere Synthese-Versuche.	43
a ₁) Darstellung von 1-Brom-indanon-2.	
a ₂) Erstmalige Darstellung von 1-Brom-3-iso-nitroso-indanon-2.	44
Literaturverzeichnis	47

THEORETISCHER UND ALLGEMEINER THEIL

EINLEITUNG

In meiner Diplomarbeit¹⁾ habe ich unter anderem erste Versuche gemacht, vicinale Triketone mit KBH_4 oder NaBH_4 in wässriger Lösung zu Reduktonen zu reduzieren. Triose-Reduktion wird bei Zimmertemperatur in einer wässrigen NaBH_4 -Lösung nicht weiter reduziert. Die Titrationswerte bleiben über die Dauer von zwei Stunden bei 97o/o Reduktongehalt konstant. F. Petuely fand mit LiAlH_4 in Äther nach fünf Stunden Kochzeit noch 46 o/o Triose-Redukton. Bei Reduktionsversuchen an 2,3,4-Triketopentan wurden ca. 12,5 o/o Dimethyl-Redukton und an Diphenyltriketon ca. 26 o/o "Dibenzoylcarbinol" titriert. Als es dann gelang, durch Reduktion von Ninhydrin (Triketoindan-Hydrat) mit KBH_4 und NaBH_4 in wässriger Lösung zu ca. 33 o/o das zugehörige 1,2-Dihydroxy-Indenon-3 durch jodometrische Titration nachzuweisen, bemühten wir uns, dieses interessante Redukton zu isolieren.

Die Darstellung und Isolierung des Dihydroxy-indenons (A) bzw. der tautomeren Carbinolform (B) war auch das Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit.



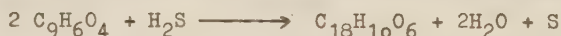
Die Form A, als Aci-Form der Reduktone bezeichnet, steht allgemein in einem leicht wechselndem Gleichgewicht mit der Carbinolform B, ähnlich wie einfache Ketole mit ihrer Endiolform. Reduktone, bei denen das Gleichgewicht ganz auf seiten der tautomeren Form A liegt, werden heute häufig als Aci-Reduktone bezeichnet. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist die Ascorbinsäure (Vitamin C).

Die dritte mögliche tautomere Form C ist bei aliphatischen 1-Hydroxy-2,3-Diketonen sehr beständig. Wie G. Hesse, F. Rämisch und K. Renner³⁾ fanden, wird Hydroxy-Brenztraubenaldehyd in saurer Lösung erst beim Erwärmen allmählich in die Endiolform, das Triose-Redukton, übergeführt. Diese Umwandlung scheint irreversibel zu sein. Allerdings muß bei

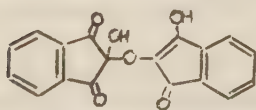
der "Benzyl"-Stellung der Hydroxy-Gruppe in C eingeräumt werden, daß hier wahrscheinlich die Enolisation wesentlich leichter erfolgt.

Beim Arbeiten in wässrigem Alkali kann man sicher meist annehmen, daß in der Lösung die Monoenolat- und in starker Lauge auch die Dienolat-Ionen der Aci-Form vorliegen. (Durchschnittliche pK_s -Werte für Reduktone: $pK_{sI} = 5$, $pK_{sII} = 12-13$). Auch die 1-Hydroxy-2,3-Diketonform scheint sich mit Alkali schnell in die Endiol-Form umzulagern. Bei Hydroxy-Brenztraubenaldehyd bekommt man durch alkalische Umlagerung allerdings nur geringe Ausbeuten an Redukton, was wohl auf Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

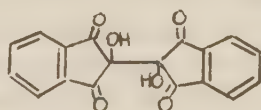
S.Ruhemann⁴⁾ reduzierte das Triketoindan-Hydrat mit Natriumamalgam in konzentrierter wässriger Lösung. Er erhielt tiefblaue Lösungen, die auch mit einem Überschuß von Na-Amalgam die Farbe nicht wechselten. Bei Einwirkung von Sauerstoff verschwand die Färbung. Die blauen Lösungen, unter Luftabschluß hergestellt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, gaben keine Fällung; aus mit Luft behandelten hingegen fiel das sogenannte Hydrindantin aus. Hydrindantin wurde von S.Ruhemann⁴⁾ in derselben Weise wie Alloxantin, nämlich durch Einwirkung von H_2S auf die wässrige Lösung von Triketoindan-Hydrat dargestellt:



Durch Reduktion des Ninhydrins mit Dialursäure erhielt Ruhemann⁴⁾ ebenfalls Hydrindantin. In ähnlicher Weise reduzierte R.Abderhalden⁵⁾ Ninhydrin mit dem Aci-Redukton Ascorbinsäure zu Hydrindantin. Heute stehen vor allem folgende beiden Formeln für Hydrindantin zur Diskussion:



Halbketal-Form⁴⁾



pinakon-ähnliche Form⁶⁾

S.Ruhemann hat auch bereits in den blauen Lösungen, die

er bei der Reduktion von Ninhydrin mit Na-Amalgam erhielt, ein Salz der enolisierten Form des 2-Hydroxy-1,3-diketoindans vermutet. Das Reduktions selbst konnte bis heute noch nicht frei von Hydrindantin isoliert werden, da vor allem seine Lösungen außerordentlich luftempfindlich sind. Die blaue alkalische Lösung gibt nach dem Ansäuern bei Zugabe einer Ninhydrin-Lösung einen Niederschlag von Hydrindantin. Diese von Ruhemann gefundene Reaktion diente bislang als Nachweis für das Hydroxy-indandion. Wie Ruhemann⁴⁾ ferner feststellte, gibt Hydrindantin in verdünnter Na_2CO_3 -Lösung eine rote Lösung und läßt sich mit verdünnter Salzsäure wieder ausfällen. Mit starkem Alkali (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) hingegen gibt es blaue Lösungen, aus denen nach kurzer Zeit beim Ansäuern kein Hydrindantin mehr ausfällt. Die rote Färbung deutete er als Salzbildung am Hydrindantin, während er im starken Alkali Hydrolyse des Hydrindantins in 2-Hydroxy-1,3-diketoindan und Ninhydrin annahm. Ninhydrin wird in solchen stark alkalischen Lösungen zu o-Carboxy-Mandelsäure abgebaut. Diese Feststellung Ruhemanns ermöglichte in neuerer Zeit D.A.MacFadyen und Nathalie Fowler⁷⁾ eine interessante spektrophotometrische Arbeit. Die Autoren erhielten nach der alkalischen Zersetzung von Hydrindantin unter strengem Luftausschluß UV-Absorptionskurven, die sie dem Monoenolat-(rote Lösung, pH 9,2) und dem Dienolat-Ion (blaue Lösung in 0,5 n NaOH -Lösung) zuschreiben. Die blaue Lösung konnte reversibel in die rote übergeführt werden. Mit Barytwasser erhielt Ruhemann⁴⁾⁷¹⁾ ein blaues luftempfindliches (aus Hydrindantin) Salz. Ruhemanns Deutung der blauen Salze bzw. Salzlösungen als Derivate des 2-Hydroxy-1,3-diketoindans wurde an anderer Stelle angezweifelt⁸⁾.

Die polarographische Reduktion von Ninhydrin wird von L.Holleck^{9a, b)} und Mitarbeitern bearbeitet. Eine vorangegangene Untersuchung stammt von A.K.Vlček, E.Špalek u. u.d.Krátky¹⁰⁾. Interessant in Hinsicht auf meine Arbeit ist vor allem die letzte Veröffentlichung von L.Holleck, O.Lehmann u.A.Mannl^{9b)}, die in Abhängigkeit vom pH-Wert bei der polarographischen Reduktion des Ninhydrins für das

2e-Reduktionsprodukt rote und blaue Lösungen erhielten. Die Färbungen waren durch Änderung des pH-Wertes ebenfalls reversibel ineinander überführbar und die aufgenommenen langwelligen Absorptionskurven für die rote und die blaue alkalische Lösung gleichen weitgehend den Meßkurven, die MacFadyen⁷⁾ an den zersetzten Hydrindantin-Lösungen erhielt. Die von L.Holleck^{9b)} angegebenen chinoiden und benzoiden Formeln scheinen uns aber die Konstitution dieser Reduktionsprodukte in Lösung zwischen pH 4 und pH 8 bzw. PH 9 und PH 11 nicht wiederzugeben.- Eine Endiolisierung ist nicht erwogen.

C.H.Hassall¹¹⁾ berichtet ebenfalls von einem reversiblen Farbwechsel von Rot nach Blau in Abhängigkeit vom pH-Wert, wenn er das von ihm dargestellte 2-A c e t o x y - 1,3-d i k e t o i n d a n alkalisch verseift hat. Das Verseifungsprodukt wurde nicht isoliert, sondern lediglich in der von Ruhemann⁴⁾ angegebenen Weise durch Zugabe von Ninhydrin zur angesäuerten Lösung als Hydrindantin identifiziert.- Wir hatten Erfolg in der Isolierung des Reduktions nach Verseifung des 2-Acetoxy-1,3-diketoidans. Hiervon soll zunächst berichtet werden. Danach werden wir von anderen Synthese-Versuchen und Reduktionsversuchen an Ninhydrin mit komplexen Hydriden berichten.

Für die erwähnten Darstellungen finden sich nähere Beschreibungen im experimentellen Teil.

I ZUR DARSTELLUNG VON 2-ACETOXY-1,3-DIKETOINDAN.

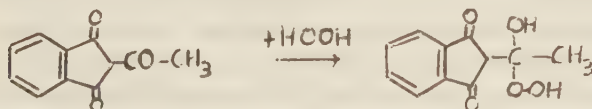
a) Als Ausgangsmaterial dient 2-Acetyl-1,3-diketoindan, das von Schwerin¹²⁾ durch Kondensation von Aceton mit Phtalsäureester gewonnen wurde. Es sind von ihm keine Ausbeuten angegeben worden. Eine verbesserte Darstellung für Diketoacylindane (Verdünnung mit Benzol) geben Kilgore, Ford und Wolfe¹³⁾ an. Eine Ausbeute ist nur für das 2-Isovaleryl-1,3-Indandion angegeben (47%). Wir arbeiteten ebenfalls in Verdünnung mit Benzol und konnten bei Verwendung von Kalium (Kaliumalkoholat) statt Natrium (Natriumalkoholat) eine Reinausbeute von 31 o/o d. Theorie erreichen.

Wie wir fanden, läßt sich die Substanz bei 150-160°C/0,1 Torr durch Destillation im Säbelkolben vorreinigen. Bei schneller Abschreckung aus dem Dampfzustand erscheint sie weiß, wobei es sich wahrscheinlich um die Enolform handelt. Die Triketonform ist hellgelb gefärbt.

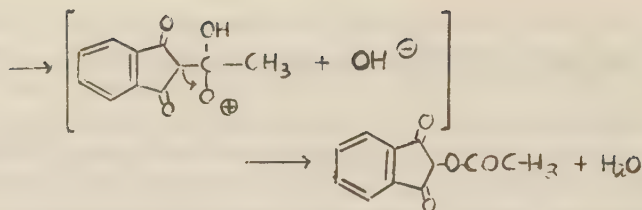
b) 2-Acetoxy-1,3-diketoindan wurde von C.H.Hassall¹¹⁾ ähnlich den Ketonspaltungen mit Persäuren (A.v.Baeyer und V.Villiger¹⁴⁾; siehe auch die Zusammenfassung von V.Franzen¹⁵⁾ unter vorsichtigen Bedingungen mit einer ätherischen Hydroperoxyd-Lösung erstmals gewonnen.

Wir möchten die Reaktion in Anlehnung an 11), 16) folgendermaßen formulieren:

1) Anlagerung von HOOH an die Carbonylgruppe:



2) Spaltung der O-O-Brücke in ein Sauerstoffkation und OH⁻-Ion. Umlagerung im Sauerstoffkation und Protonen-Abspaltung:



C.H.Hassall¹¹⁾ führte die Reaktion durch, indem er 1 g Acetyl-Diketoinan in gesättigter Ätherlösung mit 5 ml einer 20-prozentigen ätherischen Hydroperoxyd-Lösung 21 Tage bei Zimmertemperatur stehen ließ und die Hydroperoxyd-Lösung dann einfach einengte. Er bekam 0,02 g Phthalsäure, 0,22g nicht umgesetztes Keton und 0,7 g 2-Acetoxy-1,3-Diketoinan (Smp.96°).

Wir haben diese Vorschrift abgeändert, um die Reaktionszeit abzukürzen und größere Ansätze auf einmal aufarbeiten zu können. Statt einer 20-prozentigen verwendeten wir eine 3-prozentige Lösung von H_2O_2 in Äther, wie man sie durch Schütteln von Diäthyläther mit einer 30-prozentigen Hydroperoxyd-Lösung erhält. Das 2-Acetyl-1,3-diketoinan wurde in einem Überschuß der Hydroperoxyd-Lösung gelöst (4,5-fache Menge H_2O_2 auf die molare Menge Acetyl-Diketoinan) und in Gegenwart von etwas wasserfreiem Na_2SO_4 $5\frac{1}{2}$ Tage am Rückfluß gekocht. Bei Kühlung wurde dann die Reaktions-Lösung mit Schwefliger Säure von Hydroperoxyd bzw. Peroxyden befreit. Nach öfterem Ausschütteln der wässrigen Phase mit Diäthyläther und Trocknung des ätherischen Eluats mit Na_2SO_4 wurde bei Zimmertemperatur im Wasserstrahlpumpen-Vakuum völlig eingengt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Hassall, nämlich durch Extraktion mit Chloroform, wobei die Phthalsäure zurückbleibt. Die Chloroform-Lösung wurde wieder bei ca. 12 Torr und Zimmertemperatur eingengt und die sehr wenig Triketon enthaltende Substanz aus Gasolin/Essigester fraktioniert umkristallisiert. Die Ausbeute an Phthalsäure war bei uns etwa 14% d.Th. Die Reinausbeute an 2-Acetoxy-1,3-diketoinan war 25-30 o/o d.Th. Smp.96°

Der übrige Anteil der ziemlich vollständig extrahierten Substanz war nicht recht sauber zu bekommen.

2-Acetoxy-1,3-diketoindan löst sich in Wasser mit gelber Farbe¹¹⁾. Wie ich fand, läßt es sich auch bei 110°-120°C / 0,1 Torr gegen ein wassergekühltes Rohr destillieren und kann schon bei 65°C/0,2 Torr langsam in derselben Weise sublimiert werden.

II VERSEIFUNG VON 2-ACETOXY-1,3-DIKETOINDAN UND ISOLIERUNG DES REDUKTONS.

a) V e r s e i f u n g u n d A u f a r b e i t u n g :

Es zeigte sich, daß 2-Acetoxy-1,3-diketoindan durch Kochen in destilliertem Wasser nur schwer vollständig verseift wird. Nach fünf Stunden Kochzeit ließ sich, nach dem Eindampfen im Vakuum durch vorsichtige Sublimation bei 65°C/0,2 Torr noch Ausgangsmaterial nachweisen und der Reduktongehalt des bei 100° sublimierten Produktes war nur etwa 30 o/o. Ein 18-stündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur in absoluter äthanolischer Salzsäure brachte auch keine vollständige Verseifung. Hier wäre es vielleicht besser gewesen, etwas wässrig-äthanolische Salzsäure zu verwenden.

Wir wählten dann die alkalische Verseifung, die, wie schon Hassall¹¹⁾ feststellte, sehr leicht erfolgt.

In einem Kutscher-Steddel-Flüssigkeitsextraktor wurde unter gereinigtem Stickstoff 2-Acetoxy-1,3-diketoindan mit 4 Äquivalenten(berechnet auf eingesetzten Ester) 2 n NaOH-Lösung (unter N₂ ausgekocht) 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde die tiefblaue Lösung mit der zur eingesetzten Laugemenge äquivalenten Menge verdünnter ausgekochter Salzsäure (ca.0,6 n) versetzt. Die jetzt s c h w a c h s a u r e Lösung ist r o t - o r a n g e gefärbt. Wir extrahierten sie in der üblichen Weise in dem vorgegebenen Kutscher-Steddel mit reinem

Diathyläther (2 1/4 Stunden), wobei auch hier am oberen Ende des Rückflußkühlers noch ein Stickstoffstrom ein- und ausgeleitet wurde, damit dort keine Luft eindiffundieren konnte. Die orangene Äther-Lösung, die schon Niederschlag an Substanz enthielt, wurde nach Abkühlung bei Wasserstrahlpumpen-Vakuum eingeeengt und 1/2 Stunde bei 55°/0,1 Torr weiter abgesaugt und darauf im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Dieser Extrakt war rosafarben und betrug ca. 96 % der zu erwartenden Menge. Fein zerrieben wurde er bei 110°-115° C Badtemperatur und 0,1 Torr gegen einen wasser-gewaschenen Finger sublimiert. (Hydrindantin ist in nennenswerten Mengen erst bei höherer Temperatur zu sublimieren). Die Ausbeute an orange bis rosafarbenen Sublimat war 50 % d.Th., bezogen auf eingesetzten Reduktonester, der Gehalt an Reduktion dieses Produktes war

90 % d.Th. (bestimmt durch indirekte Titration mit n/100-J₂-Lösung in einer Citrat-Pufferlösung vom pH 4).

Diese Produkte schmelzen immer zwischen 120° und 130°C, im Durchschnitt bei 126-127° C. Hydrindantin schmilzt nicht, sondern beginnt sich um 200° zu zersetzen.

b) Weitere Reinigung des Reduk- tions.

Das in IIa erhaltene 90-prozentige Redukton ließ sich auch nach wiederholter Sublimation bei 110°C/0,1 Torr nicht zu 100 % jodometrisch titrieren (s.experimenteller Teil). Als das gleiche Produkt aber zuvor noch mit wenig warmem und kaltem Toluol unter sorgfältigem Luftausschluß ausgewaschen und dann wieder bei 110°C/ 0,1 Torr gegen Wasserkühlung sublimiert wurde, ergaben sich orangegelbe Kristallnadeln, die beim langsamen Erwärmen auf dem Koflertisch heller werden und bei 127-130°C schmelzen. Die Eigenschaften dieses gereinigten Produktes werden im

Abschnitt III näher beschrieben. Die Elementaranalyse ist im experimentellen Teil (II/III b₃) angegeben.

III EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DES REDUKTONS:

Das nach IIb erhaltene Produkt reduziert, wie alle Aci-Reduktone, AgNO₃-Lösung in saurer Lösung sofort und Tillmans-Reagenz (2,6-Dichlorphenol-Indophenol) in essig-saurer Lösung. Die Lösungen in Wasser und in Alkohol sind rotorange gefärbt, in wasserfreiem Toluol mehr gelborange. Die Farbe verschwindet bei Luftteinwirkung schnell. Wie durch UV-spektroskopischen Vergleich mit Ninhydrin gezeigt werden konnte (s. III d), wird eine verdünnte alkoholische Lösung des Reduktons sehr schnell zu Ninhydrin aufoxydiert.-Ninhydrin (Triketoindan-Hydrat) ist fast völlig farblos. Die Lösungen des Reduktons in Pyridin sind besonders intensiv rot-orange gefärbt (Salzbildung).

a) Die indirekte j o d o m e t r i s c h e T i t r a - t i o n des nach IIb gereinigten Reduktons (bei pH 4 und pH 4,6) ergab 100% und 98,6% Reduktongehalt. Die Durchführung ist im experimentellen Teil (II/III b₃) näher beschrieben.

b) D i r e k t e j o d o m e t r i s c h e T i t r a - t i o n des nach IIb gereinigten Reduktons unter Stickstoff.

Die direkte jodometrische Titration zeigt nach anfänglich sehr schnellem Verbrauch von Jodlösung eine langsame Annäherung an einen Grenzwert.

In der Tabelle Ia sind die Titrationswerte für ein in der üblichen Weise bei $110^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr sublimiertes Redukton angegeben.

In einer zweiten Titration wurde in derselben Weise ein Redukton titriert, das noch einmal sehr schnell bei erhöhter Temperatur von 160°C und $0,1$ Torr gegen Wasserkühlung sublimiert war. (Smp.ca. 123°C , erscheint mehr amorph, gelb bis orange) (Tabelle Ib)

TABELLE I

a			b		
Zeit h min	% Redukton ent- spr. dem J_2 -Verbr.		Zeit h min	% Redukton ent- spr. dem J_2 -Verbr.	
1,5	79,1		1,5	78,1	
3,5	81,2		3,5	87,7	
5	82,8				
6,5	83,9				
8,5	84,8				
11,5	85,8		10,5	89,9	
21,5	86,1				
43	86,7		67	91	
2 28	88,8				
3 18	89,2				
22 30	89,7 ⁺		18	92	
⁺) die letzten Werte wurden durch Rücktitration eines geringen Überschusses (ca. $0,1-0,2$ ml) $n/100\text{-J}_2$ -Lösung mit $n/100\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewonnen. Sonst wurden alle Werte auf direkte Entfärbung des Jods abgelesen.					

Bei diesen Titrationen fällt auf, daß das schnell sublimierte und aus dem Dampfzustand abgeschreckte Redukton einen schnelleren Sofortverbrauch an Jod zeigt. Es liegt die Vermutung nahe, den langsamen Verbrauch auf eine sehr langsame Umwandlung der neben der Endiolform(A) vorhandenen Beta-Diketonform(B) zurückzuführen. Das hieße, daß bei der schnellen Sublimation von vornherein mehr Endiolform vorhanden war. Das schnell sublimierte Produkt

schmilzt auch bereits bei 123° stark, während das nach IIb zubereitete bei 126° - 127° schmilzt (auch bei dieser Zubereitung ist ein geringes Schwanken des Schmelzpunktes zu beobachten).

c) Verhalten des Reduktions bei Sublimation gegen Aceton/Trockeneis-Kühlung und Luftkühlung. Verhalten beim Erwärmen.

Nimmt man nach IIb gereinigtes Redukton und sublimiert es (Badtemperatur 120° / $0,1$ Torr) gegen einen Kühlfinger, der mit Aceton/Trockeneis gefüllt ist, dann ist das Sublimat der vorher orangegelben Substanz rot bis rot-orange gefärbt. Diese Farbe wird bei Zimmertemperatur sofort wieder heller. Wird die kühle Substanz möglichst schnell auf einen vorgewärmten Koflertisch gebracht (70°), so ist bereits bei 113° eine deutliche Umwandlung der zuvor orangegelben als unstrukturierte Masse erscheinenden Substanz in farblose Kristallnadeln festzustellen. Beim Aufbringen der Substanz noch rot erscheinende Flecken erscheinen schon unterhalb 100° geschmolzen. Völliges Schmelzen der umgewandelten Substanz findet bei 129° - 130° statt.

Das Redukton läßt sich auch in einem nur von der Außenluft gekühltem Zylinderrohr gegen die Innenwand des Rohres sublimieren, während das geschlossene untere Ende mit der Substanz in einem Bad von 110° steht und am oberen Ende evakuiert wird (ca. $0,1$ Torr). Diese Sublimate erscheinen häufig etwas heller als die gegen stärkere Kühlung sublimierten und es treten Schmelzpunkte von 131° - 134° C auf. Dies Verhalten schwankt aber mit der Vorbehandlung des Reduktions.

Bei längerem Erwärmen des Reduktions auf die Sublimationstemperatur von 110° C im Vakuum wird der Rückstand der vorher orangegelben Substanz fast völlig farblos.

- d) UV-Spektren vom: Redukton, 1,3-Diketoindan, 1,2-Dimethoxy-indenon-3 (Dienoläther des Reduktons) und 1-Methoxy-indenon-3 (Enoläther des Beta-Diketons) (Die UV-Spektren wurden mit dem Zeiß-Universal-Spektrophotometer M4QII aufgenommen)

Abbildung 1

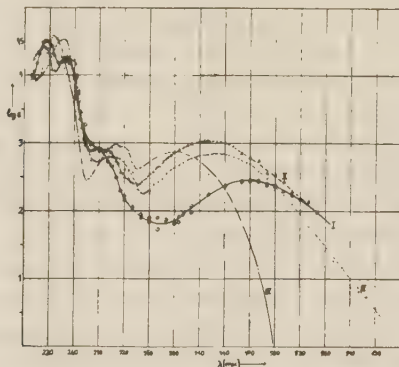


Abbildung 1 zeigt:

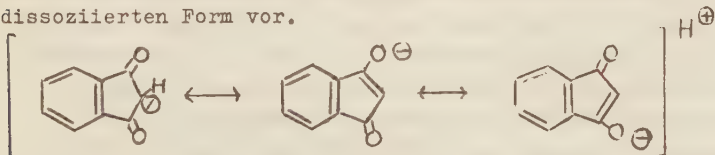
- I Redukton nach IIB in $C_2H_5OH/n/10 HCl$ (60/10 ml) ausgezogene Kurve (eingekreiste Meßpunkte) Konzentration in Mol/ltr. $4,3 \cdot 10^{-4}$, $5,8 \cdot 10^{-4}$ (550-260 m μ), $1,95 \cdot 10^{-5}$ (209-270 m μ)
- II 1,3-Diketoindan in ca. 95-proz. C_2H_5OH ($9,3 \cdot 10^{-5}$ Mol/ltr) Meßpunkte mit Dreieck.
- III 1,2-Dimethoxy-indenon-3 in ca. 95-proz. C_2H_5OH gekreuzte Meßpunkte. Konzentration in Mol/ltr: $2,7 \cdot 10^{-4}$ (620-260 m μ), $4,35 \cdot 10^{-5}$ (260-209 m μ)
- IV 1-Methoxy-indenon-3 in ca. 95-proz. C_2H_5OH strich-punktiert, wobei die Punkte die Meßpunkte darstellen. Konzentration in Mol/ltr: $6,3 \cdot 10^{-4}$ (500-268 m μ), $5 \cdot 10^{-5}$ (260-213 m μ)

In Äthanol allein wurde die zunächst rotorangene Lösung des Reduktons durch Luftwirkung beim Umfüllen und in den Küvetten so schnell entfärbt, daß nur noch das Spektrum des Ninhydrins erhalten wurde (Abbildung 2).

In der angegebenen sauren Lösung (pH um 3) war die Färbung länger konstant und bei schneller Messung war nur ein geringer Abfall der Extinktion des langwelligen Maximums feststellbar.

Die Lage des langwelligen Maximums bei 470-475 m μ ist bei diesem aromatisch konjugiertem Reduktionsystem (I) als charakteristisch anzusehen. Es ist gegenüber dem langwelligstem Maximum des Diencläthers des Reduktions (III) (430 m μ) (Darstellung unter IVa, orange gefärbt) um ca 40 m μ bathochrom verschoben. In diese Verschiebung gehen natürlich auch Einflüsse durch die Lösungsmittel- und pH-Wert-Änderung ein. Etwa denselben Verschiebungsbetrag von 40 m μ zeigt der Vergleich des langwelligen Maximums (380 m μ) des 1-Methoxy-indenons-3 (IV) (Darstellung unter IVb) mit dem des 1,3-Diketoidans (419 m μ).

Offensichtlich liegt das Beta-Diketon (aus Alkohol/Benzol umkristallisiert, schwachgelbe Nadeln) in Form des Resonanzsystems der enolisierten und weitgehend dissoziierten Form vor.



Transfixierte Beta-Diketone¹⁷⁾ in Fünf- und Sechsringen sind relativ stark sauer (pK_s etwa 2,8-5,5) und liegen in "gewöhnlichem" Methanol weitgehend enolisiert und dissoziiert vor. Das dürfte auch für wässriges Äthanol zutreffen. In den bei den UV-Spektren verwendeten Konzentrationen sind schwache Säuren ja auch weitgehend dissoziiert.

Gegenüber der Extinktion des 1,3-Diketons (419 m μ , log 3,04) und des Reduktionsdiäthers (430 m μ , log 2,85), erscheint das Maximum des Reduktionsystems (470-475 m μ , log 2,45) etwas zu niedrig. Dies kann auf einen Anteil an Beta-Diketonform (B) zurückzuführen sein, deren Dissoziation und Umlagerung durch die Säurezugabe

zurückgedrängt werden könnte. Offensichtlich ist aber bei der oben angegebenen Säurekonzentration die erste Stufe der Dissoziation des bereits in der Aci-Form(A) vorliegenden Reduktons nicht ganz zurückgedrängt.

Die Lage des Reduktonmaximums bei 470-475 m μ (log 2,45) stimmt weitgehend überein mit dem von A. MacFadyen und Nathalie Fowler⁷⁾ an zersetzten Hydrindantin-Lösungen bei pH 9,2 gemessenen Wert (ca. 476 m μ , Zeichnung entnommen). Die Autoren schreiben dieses Maximum der Mono-enolat-Form des Endiols zu, was also durch unser Ergebnis am isolierten Redukton bestätigt wird.



L. Holleck u. Mitarbeiter^{9b)} finden bei der polarographischen 2-e-Reduktion des Ninhydrins ein Maximum, das nach ihrer Zeichnung genauso liegt (ca. 475 m μ). Die Extinktionen sind bei beiden Autoren^{7,9b)} etwas höher (log. ca. 3,09), was sicherlich mit der vollständigen Endioli-sierung bei diesen pH-Werten (7,8 und 9,2) zusammenhängt. Wir konnten noch keine Messungen bei verschiedenen pH-Werten durchführen.- Zur Extinktionserniedrigung muß eingeräumt werden, daß sie auch in gewissem Maße durch teilweise Aufoxydation bewirkt sein kann.

Die kürzerwelligen intensiven Banden in den betrachteten Spektren müssen wohl reinen $\bar{\pi} \rightarrow \pi^*$ -Elektronen-Anregungen zugeschrieben werden¹⁸⁾. Die Schulter bzw. die schwachen Maxima im Bereich um 300 m μ können vielleicht in Beziehung zur langwelligsten Benzolbande gesetzt werden. Solche Vorbanden finden sich auch bei Indanon-1, Inden und ähnlichen Aromaten¹⁹⁾. Beim Indanon erscheint die Schulter auch neben der langwelligsten Car-bonylbande¹⁹⁾. Interessant erscheint das stärkere Auftreten und die bathochrome Verschiebung dieser Bande bei den Enoläthern, vor allem dem Enoläther des Beta-Dike-tons, wo die Doppelbindung unsymmetrisch mit der -OCH₃-Gruppe substituiert ist. (Vergleiche auch das hervor-

stechende Verhalten dieser Verbindung im C=O und C=C Valenzschwingungsgebiet des IR-Spektrums)

Auffallend ist, daß bei den in ionischen und tautomeren Formen möglichen Verbindungen I und II eine sehr intensive Doppelbande um 250 und 225 m/μ auftritt, während bei den fixierten Enoläthern nur ein scharfes Maximum in diesem Bereich auftritt. Das Maximum des 1,2-Dimethoxyindenons (247 m/μ) ist gegenüber dem des 1-Methoxyindenons (235 m/μ) bathochrom verschoben. Die Lage dieser Maxima in dem angegebenen Lösungsmittel dürften ebenfalls charakteristisch für (III) und (IV) sein.

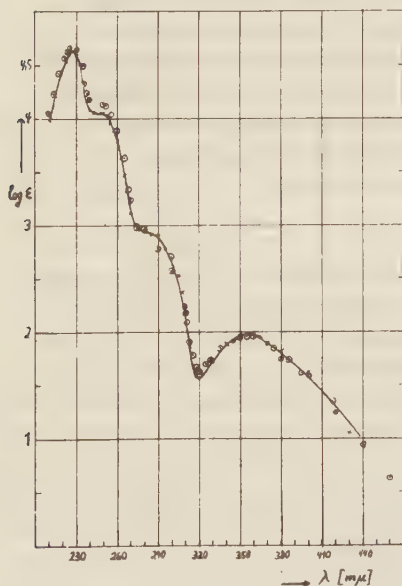


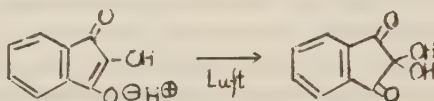
Abbildung 2

UV-Absorption:
von Ninhydrin (x)
von aufoxydier-
tem Redukton (o)

Die eingekreisten Meßpunkte zeigen eine äthanolische Lösung des Reduktons ($4,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/ltr, 460-260 m/μ; $8 \cdot 10^{-5}$ Mol/ltr, 270-209 m/μ) nach Entfärbung durch Luft-einwirkung. Die gekreuzten Meßpunkte mit ausgezogener Kurve zeigen das Spektrum analysenreinen Ninhydrins

(Serva, Heidelberg) in ca. 95-proz. C_2H_5OH ($7,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/ltr 430-265 m/μ ; $6,4 \cdot 10^{-5}$ Mol/ltr 260-211 m/μ).

Die weitgehende Gleichheit der Spektren beweist, daß in der angegebenen Konzentration in etwa 95-prozentigem C_2H_5OH das Redukton von der Luft leicht zum Triketon-hydrat (Dehydroform) oxydiert wird.



Diese Reaktion ist gleichzeitig ein Beweis für die Isolierung des Reduktons. Das langwelligste Maximum des hydratisierten Triketons ist gegenüber dem des Indanons-1¹⁹⁾ nur wenig intensiver und wenig bathochrom verschoben. Im Indanon ist es charakteristisch für die Carbonylgruppe¹⁹⁾. Die kurzwelligen starken Banden ähneln sehr denen des 1,3-Diketons (Abb. 111). Ausgeprägtes Maximum bei 227-228 m/μ .

- e) J R - S p e k t r e n vom: Redukton, 1,3-Diketoindan, 1,2-Dimethoxy-indenon-3, 1-Methoxy-indenon-3 und 1-Br-3-Isonitroso-indanon-2.

(Die Infrarot-Aufnahmen wurden mit dem JR-Spektrograph Nr. 86 der Fa. Leitz durchgeführt.)

Die Bilder zeigen:

- (Ia) Isoliertes Redukton (bei Luftkühlung sublimiert)
KBr-Pressling (1,8 mg/1g KBr)
Elementaranalyse dieser Substanzprobe:
Einwaage: 4,000 mg; gef.: 9,719 mg CO_2 ; 1,353 mg H_2O
 $C_9H_6O_3$ (162,14) gef.: 66,31 % C 3,78 % H
 ber.: 66,66 % C 3,73 % H
- (Ib) Isoliertes Redukton nach IIb
Nujol-Film (1,4 mg/2 Tropfen Nujol)
Analyse wie unter Abschnitt IIb.

(II) 1,3-Diketoindan

KBr-Pressling (1,8 mg/1gKBr)

Elementaranalyse dieser Substanz:

Einwaage: 4,228 mg; gef.: 11,414 mg CO_2 ; 1,555 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ (146,14) gef.: 73,68 % C ; 4,11 % H

ber.: 73,95 % C ; 4,14 % H

Nach der Analyse noch einmal sublimiert bei $80^\circ/0,1$ Torr. So erhalten ist die Substanz farblos, der KBr-Preßling wird rot.

(III) 1,2-Dimethoxy-indenon-3 (Dienoläther des Reduktons)

KBr-Preßling (1,9 mg/1g KBr)

Analyse wie in Abschnitt IVa

(IV) 1-Methoxy-indenon-3 (Enoläther des 1,3-Diketons)

KBr-Preßling (1,9 mg/1 gKBr)

Analyse wie in Abschnitt IVb

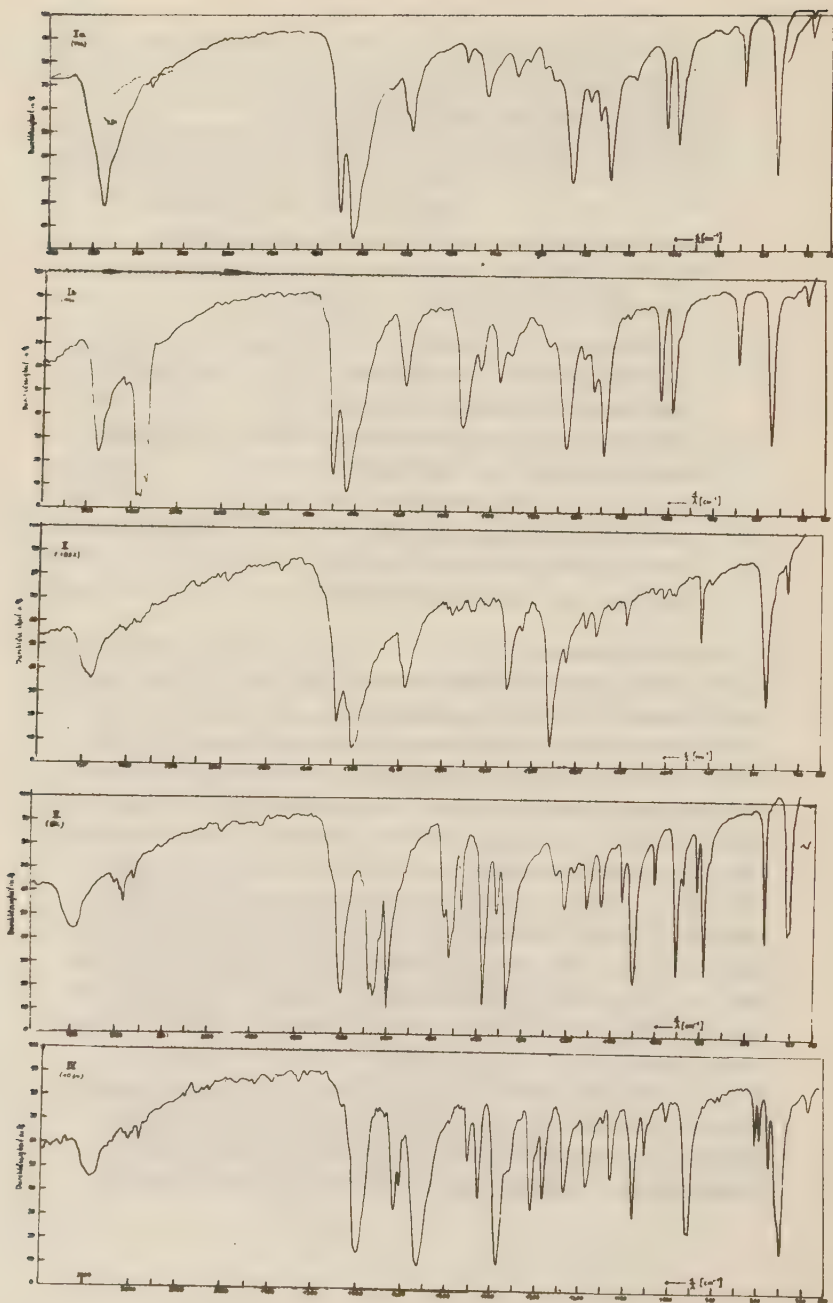
(V) 1-Br-3-isonitroso-indanon-2

KBr-Preßling (2,1 mg/1 g KBr)

Analyse wie im Abschnitt VIa.

Zu den folgenden D e u t u n g e n dieser JR-Spektren wurden vor allem die bekannten Bücher von L.J.Bellamy²⁰⁾ und W.Brügel²¹⁾ zu Rate gezogen.

Das Spektrum des Reduktons im KBr-Preßling (Ia) und im Nujol-Film (Ib) ist weitgehend identisch. Das Bild wird wie beim Spektrum des 1,3-Diketoindans (II) ganz beherrscht von dem überaus starkem Bandensystem im C=O- und C=C-Valenzschwingungsbereich zwischen etwa 1540 und 1800 cm^{-1} . Dabei besteht eine auffallende Ähnlichkeit zwischen diesen Bandenkonturen beim Beta-Diketon und dem Redukton. Bei den Enoläthern (III) und (IV) hebt sich die C=O Valenzschwingung deutlich heraus. Beim Diäther des Reduktons (III) liegt das Maximum bei 1702 cm^{-1} und beim Enoläther des 1,3-Diketons (IV) bei 1701 cm^{-1} . Die Lage dieser Bande wird also durch die verschiedene Substitution an der C=C-Doppelbindung-1,2 nicht verändert. In dem C=O-Bandensystem des Reduktons und des Beta-Diketons treten nun zwei deutliche Bandenmaxima



auf: Beim 1,3-Diketon (II) liegt das stärkste bei 1704cm^{-1} , also fast wie bei den in der Enolform fixierten Äthern (1701 u. 1702cm^{-1}). Das zweite Bandenmaximum liegt bei 1740cm^{-1} und dürfte in der Lage etwa der C=O-Schwingung ohne Konjugation mit der Enoldoppelbindung entsprechen. Allgemein sind an gespannten Ringen die Bindungen der Substituenten stärker (Bellamy, S. 119), so daß die C=O-Schwingung nach höheren Wellenzahlen verschoben wird. Für Cyclopentanon wurde die Lösung 1740cm^{-1} gemessen. Andererseits zeigen 5-Ringketone bei Konjugation Frequenzverschiebungen, die von derselben Größe wie in spannungsfreien Ringen sind; so absorbieren α,β -ungesättigte C=O-Gruppen in 5-Ringen bei einer um 38cm^{-1} verminderten Wellenzahl, genauso wie bei gewöhnlichen α,β -ungesättigten Ketonen. Wie unsere Werte 1740 und 1704cm^{-1} zeigen, scheint das auch für (II) zuzutreffen, trotz der zusätzlichen Konjugation mit dem Kern, deren Einfluß wohl aber durch zusätzliche Ringspannung wieder kompensiert wird. Im Reduktionspektrum treten dieselben Maxima etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben auf: (Ia) 1750 u. 1723cm^{-1} , (Ib) 1748 u. 1720cm^{-1} . Es findet keine Verschiebung nach kleineren, sondern nach größeren Wellenzahlen statt. Das ganze Schwingungssystem scheint also durch Einführung der OH-Gruppe etwas träger zu sein.

Die Breite der besprochenen Banden (bis etwa 1600cm^{-1}) läßt vermuten, daß die C=O und C=C-C=O-Schwingungen hier ein kompliziertes Schwingungsspektrum bilden, das sich mit dem vorhandenen Material nicht völlig deuten läßt. Der Vergleich der Maxima mit denen der Enoläther legt es nahe, das Vorliegen eines tautomeren Gemisches von Beta-Diketonform und Enolform bzw. Endiolform anzunehmen.

Die mittelstarke Bande bei (I) 1590cm^{-1} , (II) 1588cm^{-1} (abgesehen von der Schulter bei 1600cm^{-1} , wahrschl. C=C) könnte ein Hinweis auf die Enolisierung sein. In diesem Bereich tritt eine zweite C=C-Schwingung auf, die unter Umständen als charakteristisch für die C=C-Arylkonju-

gation gelten darf (Bellamy, 1560-1600 K Bande, S. 70). In Indanderivaten tritt sie überhaupt nicht auf, z.Bsp. 4-Methyl-indan (DMS Kartei Nr. 2044). Im Styrol liegt sie bei ca. 1580, bei Benzalacetophenon bei ca. 1570 cm^{-1} . Im Inden (in CS_2) findet sich diese Bande bei etwa 1553 cm^{-1} (DMS Kartei Nr. 3590 cm^{-1}). Ringspannung erniedrigt die Wellenzahl der C=C-Schwingung. Umgekehrt wird offensichtlich durch -OR -Substitution an der Doppelbindung diese Wellenzahl wieder erhöht. Hierfür scheinen unsere Enoläther-Spektren (III u. IV) einen Beweis zu geben.

Im Enoläther des Beta-Diketons (IV) tritt in diesem Bereich (max 1564 cm^{-1}) eine ganz besonders starke Bande auf, die die Stärke der Carbonylbande erreicht. Diese Erscheinung der Intensitätserhöhung wird auch für die olefinische Doppelbindung bei unsymmetrischer Substitution beobachtet. Offensichtlich wird die entsprechende Bande im Diäther des Reduktons (III) (max 1600) stark nach höheren Wellenzahlen verschoben und die Intensität nimmt etwas ab.

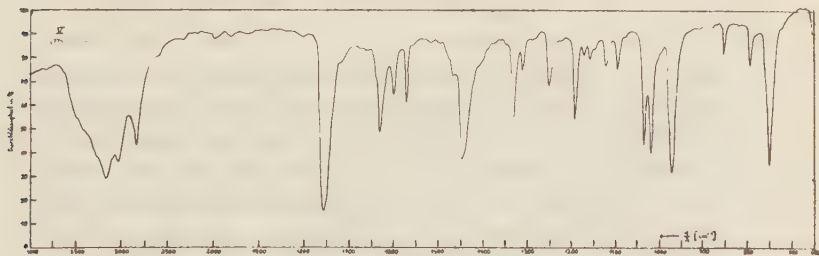
Die Enoläther zeigen ferner eine bedeutende aufgespaltene Bande (IV) bei 1606/1618 und (III) bei 1631/1641 cm^{-1} , im C=C- und C=O-Valenzschwingungsgebiet. Hier ist die Intensität umgekehrt, dieses Bandensystem kommt nämlich beim Diäther wesentlich stärker heraus.

Die OH-Valenzschwingung im Reduktonsystem (I) liegt bei 3371 cm^{-1} . Sie entspricht der assoziierter OH-Gruppen. Über die Art der Assoziation müßten weitere Messungen in nicht assoziierenden Lösungsmitteln bei verschiedener Konzentration Aufschluß geben. Im Beta-Diketon-Spektrum (II) ist die OH-Valenzschwingung nicht abzulesen. (Im Spektrum (Ia) ist durch vergleichende Messung die OH-Assoz.-Bande, die vom Wassergehalt des KBr herrührt, gestrichelt eingezeichnet.)

Die CH-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} kommen beim Reduktonspektrum (Ia) nur schlecht heraus. Bei den Äthern sind sie recht gut erkennbar.

Als charakteristisch für die o-Disubstitution am Benzol-Kern kann die γ -Schwingung (out of plane) um 750 cm^{-1} gelten. Sie ist allen behandelten Verbindungen gemeinsam: (Ia) 766 cm^{-1} , (Ib) 769 cm^{-1} , (II) 773 cm^{-1} , (III) 758 cm^{-1} , (IV) 747 cm^{-1} und (V) 752 cm^{-1} .

Die Deformationsschwingungen der Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppen bieten einen Hinweis auf die Konstitution der Äther (III und IV). Die Gesamtintensität der im Bereich von 1460 cm^{-1} auftretenden asym. Deformationsschwingungen der C-CH_3 -Gruppe ist direkt proportional zur Anzahl der anwesenden CH_3 -Gruppen (Francis²²). Für die an Sauerstoff gebundene CH_3 -Gruppe wird für die symmetrische Deformationsschwingung eine Lage von 1466 cm^{-1} angegeben. Für die δ - CH_2 -Schwingung gilt die Regel von Francis ebenfalls. Sie liegt im Inden bei 1460 cm^{-1} . Das Bandensystem, das im Enoläther des Beta-Diketons (II) bei $1428/1453\text{ cm}^{-1}$ liegt, ist im Diäther des Reduktions mit etwa doppelter Intensität vorhanden ($1437/1462/1473\text{ cm}^{-1}$).



Die obige Abbildung(V) zeigt das Spektrum von 1-Brom-3-isonitroso-indanon-2. Auffallend ist die starke und enorm verbreiterte OH-Assoziations-Bande(max 3172 cm^{-1}). Die Carbonylbande kommt sehr deutlich heraus (1757 cm^{-1}). Sie ist gegenüber der üblichen Fünfring - C=O -Schwingung (bei 1740 cm^{-1}) etwas kurzweilig verschoben. Eine solche Verschiebung wird allgemein bei α -Br-Ketonen festgestellt. Die C=N -Valenzschwingung des Cyclopentanonoxims wird

bei 1684 cm^{-1} gefunden. Für (V) könnte die C=N-Schwingung durch die Schulter bei 1700 cm^{-1} angedeutet sein. Die Bande bei 1631 cm^{-1} dürfte der C=C-Valenzschwingung zukommen. Die starke Bande bei 1448 cm^{-1} könnte einer OH-Deformationsschwingung zukommen.

f) Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse am isolierten Redukton (1,2-Dihydroxy-indenon-3, bzw. 2-Hydroxy-1,3-diketoinan)

Die in den Abschnitten III, a,b,c,d,e aufgeführten Versuchsergebnisse am isolierten Redukton zeigen, daß das Redukton im festen Zustand bei Zimmertemperatur offenbar neben der Endiolform(A) teilweise in der 2-Hydroxy-1,3-Diketonform(B) vorliegt:

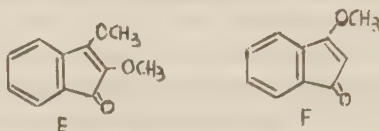


Für das Vorliegen eines tautomeren Gemisches sprach der sehr schleppende J_2 -Verbrauch gegen Ende der direkten Titration (III b) des Reduktions. Bei der indirekten Titration (III a) (Zugabe eines Überschusses von J_2) wurde nach 1/4 Stunde die der Reduktoneinwaage entsprechende Menge Jod verbraucht. Die intensivere Rotfärbung des Reduktions nach Sublimation gegen starke Kühlung (III c), wobei offensichtlich die im Dampfzustand bevorzugte Endiolform ausgefroren wurde, deren Farbe bei Zimmertemperatur schnell wieder verblaßte und das Aufhellen der Substanz beim Erwärmen (III c) sowie das Schwanken des Schmelzpunktes (III c) sprechen ebenfalls für das Vorliegen eines tautomeren Gemisches. Der Diäther des Reduktions (1,2-Dimethoxy-indenon-3, Darstellung im Abschnitt IV a) ist intensiv orange gefärbt. Sein langwelliges UV-Maximum (III d) liegt bei $430\text{ m}\mu$, das des Monoenolat-Ions

des 1,2-Dihydroxy-indenon-3 (des Reduktions) bei 470-475m μ . Der bathochrome Verschiebungsbetrag im UV-Spektrum von der undissoziierten zur Monoenolatform eines Reduktions beträgt beispielsweise bei der Ascorbinsäure etwa 25 m μ . Wir müssen also für die Aci-Reduktonform(A) eine ähnlich starke Färbung annehmen, wie sie der Diäther des Reduktions besitzt. Die rotorangene Farbe zeigt auch die angesäuerte Lösung nach der alkalischen Verseifung des Reduktions (s.Abschnitt IIa). Wenn das Redukton teilweise fast farblos auftritt(III c), dann kann das nur auf weitgehende Umwandlung in die 2-Hydroxy-1,3-Diketonform(B) zurückzuführen sein. Die α -Diketonform müßte stark gelb gefärbt sein, wie es auch das 1,2-Diketoinan ist²³⁾. Die UR- und UV-Spektren (III d,e) des isolierten Reduktions lassen ebenfalls ein tautomeres Gemisch vermuten.

Die Beta-Diketonform ist beim 1,3-Diketoinan bevorzugt²⁴⁾, was wohl auf die starke Ringspannung der Enolform zurückzuführen ist. Dasselbe Doppelbindungssystem wie im Aci-Redukton erfährt in der Enolform des 1,3-Diketoinans und dem Inden durch Ionisation eine starke Mesomeriestabilisierung. Im Inden kann sich durch Ionisation das besonders bevorzugte 6- π -Elektronensystem ausbilden, was auch in der starken Acidität des Indens zum Ausdruck kommt²⁵⁾. Im 1,3-Diketoinan-Anion(s.Hennecke²⁴⁾) ist nur ein komplizierterer Mesomeriezustand möglich (s. drei Grenzformen im Abschnitt IIId), der aber ebenfalls zu einer erheblichen Energiesenkung führen würde. Für die Ionen des Reduktions ist eine Mesomeriestabilisierung in ähnlicher Weise möglich und diese wird wohl dazu beitragen, daß in Lösung die Endiolform (A) des Reduktions mehr bevorzugt ist als im festen Zustand.

IV DARSTELLUNG DES DIENOLÄTHERS DES REDUKTONS UND DES ENOLÄTHERS DES 1,3-DIKETOINDANS (1,2-Dimethoxy-indenon-3 (E) und 1-Methoxy-indenon-3 (F). Versuche zur Darstellung der Monoäther des Reduktions.



a) 1,2-Dimethoxy-indenon-3(E) konnte erstmals erhalten werden durch Übergießen festen sublimierten Reduktions mit einer destillierten ätherischen Diazomethan-Lösung. Die entstehende orangefarbige Lösung wurde auf eine Säule gegeben, die als Adsorptionsmittel Silikagel und als mobile Phase über basischem Aluminiumoxyd gereinigten Diäthyläther enthielt. Beim weiteren Nachgeben von Diäthyläther wanderte in der Lösungsmittelfront eine orangene Zone, die gesondert aufgefangen wurde und beim Eindunsten bereits die Ausbildung orangener Kristallnadeln zeigte. Dieser orangene Äther sublimiert sehr leicht bei $80^{\circ}/0,1$ Torr. Die Ausbeute bei dieser Sublimation war ca. 33% d.Th. Aus Substanzmangel haben wir keine Versuche zur Ausbeuteerhöhung gemacht. Die Ausbeute läßt sich aber sicher erhöhen (s.Versuchsprotokoll).

Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus wenig CH_3OH und zweimalige Sublimation bei $80^{\circ}/0,1$ Torr.
 Orangefarbige Nadeln, $\text{Smp } 93^{\circ}$

b) 1-Methoxy-indenon-3(F), der Methyläther des enolisierten 1,3-Diketoindans, wurde unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. Wir erhielten ihn in sehr guter Ausbeute durch Umsetzung des Beta-Diketons in einer Diäthyläther/Methanol-Lösung mit einem geringen Überschuß der üblichen ätherischen Diazomethan-Lösung (s.Lehrbuch "Gattermann-Wieland"). Als vorteilhaft erwies es sich, das einzusetzende umkristallisierte 1,3-Di-

keton zuvor noch einmal durch Sublimation bei $80^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr nachzureinigen. Es ist dann völlig farblos.

Nach etwa $3/4$ Stunde war die Reaktion beendet und das Lösungsmittel und der geringe Überschuß an Diazomethan wurden bei Zimmertemperatur an der Wasserstrahlpumpe abgezogen. Dann ließ sich der Äther direkt aus dem Reaktionskolben bei $80^{\circ}\text{C}/0,1-0,3$ Torr gegen einen wassergekühlten Finger destillieren, wo er in gelben, wenig schmierigen Kristallen zu 93 % auskristallisierte.

Nach Umkristallisation aus wenig abs. CH_3OH und Sublimation bei $50-55^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr bekamen wir gelbe Nadeln vom Smp. $68-69^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 73 % d.Th.

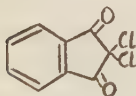
Schüttelt man diesen Äther (F) in einem Überschuß von Chlorwasser, so wird die nicht gelöste gelbe Substanz farblos. Löst man sie dann in wenig kaltem Methanol und gibt zu der klaren Lösung eine kleine Menge Wasser, so kristallisiert die farblose Substanz in glänzenden Blättchen aus. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um 2-Dichlor-1,3-Diketoindan:

$\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ unser Schmelzpunkt : $123-124^{\circ}\text{C}$

(215,04) Literatur(Blst.7,696): $124-125^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse: Einwaage: 4,491 mg

gefunden: 8,212 mg CO_2 ; 0,858 mg H_2O

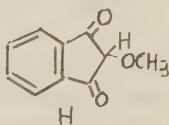
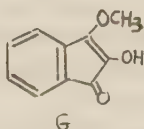


gef.: 49,91 % C ; 2,13 % H

ber.: 50,27 % C ; 1,88 % H

für die einfache Addition von Cl_2 an die Doppelbindung berechnet sich $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_2$ (231,07) 51,98% C, 3,49 % H.
Für das 2-Cl-1,3-Diketoindan, $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}_2$ (180,59) Smp. 114° , berechnet sich 59,85 % C, 2,79 % H.

c) Versuche zur Darstellung
von 1-Methoxy-2-hydroxy-inden-
non-3 (G) und 2-Methoxy-1,3-diket-
indan. (H)



Die Darstellung dieser Äther des Reduktions konnte aus Zeitgründen nicht mehr vollendet werden. Wir glauben aber, daß wir G auf folgende Weise erhielten:

1,36 g einmal sublimierten Reduktions wurden in 72 ml absolutem Methanol gelöst und bei Zimmertemperatur mit der äquivalenten Menge Diazomethanlösung (eingestellt durch Titration mit Benzoesäure) versetzt. Nach 40 min wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und daraufhin der Äther aus dem Rückstand bei 80°C/0,1 Torr gegen einen wassergekühlten Sublimationsfinger gedampft. Dieses Sublimat besteht aus dunkel-karminroten Nadeln (der Diäther hingegen war orange gefärbt (Abschnitt IVa)). Die Ausbeute war noch gering. Wir hatten bei Reinigungsversuchen so starke Verluste, daß wir die Substanz nicht mehr analysieren konnten.

Der 2-Methyläther des Reduktions H sollte mit Dimethylsulfat erhältlich sein. Mit diesem Reagenz setzt sich in der Endiolgruppe der Reduktone allgemein nur die schwächer dissoziierte OH-Gruppe (pK_s ca. 12-13) um²⁶⁾. Nach Erwärmen (ca. 1/2 h auf 65°) und Rühren (unter Stickstoff) von sublimierten Reduktion in einem Überschuß von 2 n NaOH-Lösung und der äquivalenten Menge Dimethylsulfat, anschließendem Neutralisieren mit der entsprechenden Menge verdünnter Säure und Extraktion mit Diäthyläther erhielten wir ein sublimierbares Produkt (80°C/0,1 Torr), das zum Unterschied zu den beschriebenen Äthern farblos,

höchstens schwach gelb erschien. Wir konnten diese Versuche nicht mehr zu Ende führen.

V ZUR REDUKTION VON NINHYDRIN MIT KOMPLEXEN HYDRIDEN.

Isolierung eines blauen Bleisalzes des Reduktions.

(Alles unter Schutzgas H_2 oder besser reinem N_2)

Zu einer gesättigten wässrigen Lösung von Ninhydrin, der etwas n/20 NaOH-Lösung zugesetzt war, wurde die 3/4 molare Menge (+10 %) einer KBH_4 -Lösung in n/20-NaOH-Lösung innerhalb 79 min langsam zugegeben. Die blaue bis blauviolette Lösung wurde mit verd. Essigsäure angesäuert und mit Blei-Azetat-Lösung versetzt. Beim Abstumpfen der Lösung mit NaOH-Lösung auf etwa pH 5,8 fiel dann ein tiefblaues Bleisalz aus. Da das luftempfindliche Bleisalz nicht umkristallisiert wurde, stimmen die Analysenwerte (s. exper. Teil V) nicht sehr exakt, aber der Vergleich mit den berechneten Werten für ein divalentes Salz des Hydrindantins ($C_{18}H_{10}O_6Pb$ (529,5); 40,83 % C; 1,9% H; 39,13% Pb), scheint mit ziemlicher Sicherheit für das divalente Salz von 1,2-Dihydroxy-indenon-3 zu sprechen ($C_9H_4O_3Pb$).

Die Versuche zur Isolierung des Reduktions aus dem Bleisalz waren nicht sehr erfolgreich. Mit 88-prozentiger Phosphorsäure in trockenem Aceton wurde eine orangene Lösung des Reduktions erhalten. Daraus konnten jedoch, nach dem Einengen im Vakuum, nur sehr geringe Mengen unreines Reduktion sublimiert werden. Auch viele andere Versuche, beispielsweise die Zersetzung des Bleisalzes an einem stark saurem Kationenaustauscher (Permutit RS -Kernsulfonsäuren) in Äthanol mit wenig Wasser führten zu keinem Erfolg in der Isolierung. Allerdings ist es möglich, daß mit den Kenntnissen über das Reduktion, von denen wir im Abschnitt III berichteten, und die wir erst nach diesen Versuchen gewannen, auch diese Isolierungsversuche erfolgreicher verlaufen würden.

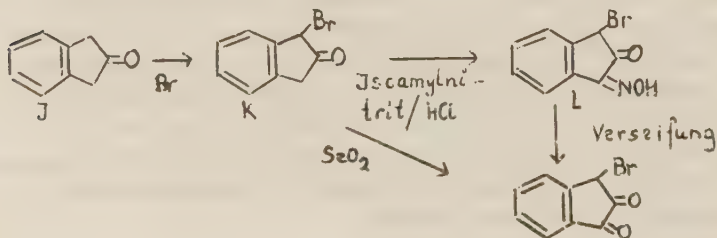
Reduktionsversuche des wasserfreien Triketoindan mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran erweckten den Eindruck, daß die Reduktion, bei Verwendung eines Überschusses an Reduktionsmittel, auf der Stufe des Reduktions nicht stehenbleibt.

1,22 g (ca. 7,6 mmol) Triketoindan, die unter Schutzgas in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst waren und mit einer Ätherlösung von 7,6 mmol LiAlH_4 (volumetrisch bestimmt) versetzt wurden, ergaben sofort einen rötlich braunen Niederschlag. Bei Zugabe noch einmal der gleichen Menge LiAlH_4 -Lösung, wurde der Niederschlag ockerfarben hell. Der Niederschlag, unter N_2 abfiltriert (Filtrat enthielt noch Überschuß an LiAlH_4) und im Vakuumexsikkator getrocknet, reduzierte kaum. Bei Zersetzung des rotbraunen Niederschlags, der mit weniger LiAlH_4 gebildet wird, erhält man noch reduzierende Lösungen.

VI ANDERE SYNTHESVERSUCHE.

- a) Erstmalige Darstellung von 1-Brom-3-isonitroso-indan-2
und Versuche zur Darstellung des 1-Br-2,3-Diketoindan.

Diese Versuche sollten analog der Reduktinsäure-Synthese von G.Hesse, G.Krehbiel und F.Rämisch²⁷⁾ durchgeführt werden, die durch Verseifung^{von} 1-Cl-2,3-diketocyclopentan zum Aci-Redukton Reduktinsäure führte. Wir wählten den Bromkörper, weil wir hoffen, das Bromdiketon leichter verseifen zu können.



Das Ausgangsmaterial Beta-Indanon (Indanon-2)(J) ist neuerdings²⁸⁾ in einer sehr eleganten Luft- oder Sauerstoff-Oxydation bei Katalyse mit PdCl_2 in 65-prozentiger Ausbeute direkt aus Inden zugänglich. Wir gewannen es ebenfalls aus Inden (Degussa) und zwar über sein Bromhydrin²⁹⁾. Dieses wurde, entsprechend der Verseifung des Chlorhydrins³⁰⁾, mit NaOCH_3 zum 2-Methoxyindanol-1 umgesetzt, das beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das wasserdampfgefährliche Beta-Indanon gibt. Beta-Indanon ist nicht sehr lange haltbar. Für unsere Zwecke muß es unbedingt nach der Wasserdampfdestillation aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert werden, da es sonst nur schwer völlig trocken wird.

a₁) 1-Brom-Indanon-2 (K) wurde von A.Creeth und J.F.Thorpe³¹⁾ hergestellt durch Lösen von Beta-Indanon in Chloroform und schnelle Zugabe einer Chloroform-Lösung der nötigen Menge Brom.- Es wurde keine Ausbeute angegeben. Wir haben in Chloroform-Lösung sehr häufig eine sehr schnelle und fast völlige Verharzung bekommen, obwohl zuweilen die Reaktion in Chloroform auch zu einer Ausbeute von 47,5% gelang. Wie wir fanden, läßt sich aber die Reaktion gut und völlig ohne überraschende Komplikationen in Benzol durchführen.

Die Ausbeute war: 64,5 % d.Th. Smp. 90-91°C
Beide Darstellungen sind im experimentellen Teil näher beschrieben.

a₂) 1-Br-3-isonitroso-indanon-2 (L)

Diese Verbindung wurde von uns erstmals dargestellt. Sie konnte in einer Ausbeute von 49 % d.Th. durch Nitrosierung des 1-Br-Indanon-2 mit Isoamylnitrit/HCl in hellockerfarbenen Kristallnadeln (Zers. 170-174°C) erhalten werden.

1-Br-3-isonitroso-indanon-2 gibt in methanolischer Lösung bei Zugabe einer methanolischen Bleiazetat-Lösung einen rotbraunen Salzniederschlag, der bei Zugabe von 2n NaOH-Lösung rotbraun in Lösung geht. Mit Kupferazetat bekommt man in entsprechender Weise keinen Niederschlag.

a₃) V e r s u c h d e r V e r s e i f u n g v o n
1-Br-3-isonitroso-indanon-2 und S e O₂-O x y d a t i o n
von 1-Br-indanon-2.

Die Verseifung des Nitrosokörpers (I) zum Br-Diketon unter vorsichtigen Bedingungen hatte am meisten Erfolg bei Verwendung eines Gemisches von 175 ml Diäthyläther, 98,5 ml konz. Salzsäure und 20 ml der üblichen Formalinlösung, in dem man 3,94 g des Nitrosokörpers 24 Stunden bei Zimmertemperatur (in einer luftdichten Flasche) schüttelte. Die Ätherphase hinterließ nach dem Eindusten an der Wasserstrahlpumpe eine gelbe Substanz, die überwiegend in Diäthyläther leicht löslich war, wodurch sie von schwerlöslichen hochschmelzenden Produkten abgetrennt wurde. Diese in Äther leicht lösliche Substanz war plastisch und lief beim Erwärmen zwischen 70 und 80°C schon völlig auseinander. Alle Kristallisationsversuche waren vergeblich.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung (0,4 g DNP auf 2 ml konz. H₂SO₄, 3 ml H₂O und 10 ml C₂H₅OH) gab die Substanz, bei Zimmertemperatur in wenig Alkohol gelöst, ein rotes Hydrazon, das (mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet) sich beim Erhitzen auf dem auf 100°C vorgewärmten Koflertisch bei 131-136°C zersetzte (Der Zersetzungspunkt ist etwas von der Dauer des Erwärmens auf dem Kofler-Tisch abhängig).

Dieses 2,4-Dinitrophenylhydrazon ergab folgende Stickstoffanalyse:

Einwaage: 4,033 mg

gefunden: 0,51 ml N₂ bei 24°/731 Torr

für die Substitution einer Carbonylgruppe ergibt sich:

C₁₅H₉BrN₄O₅ (405,17)

gef.: 13,98 % N

ber.: 13,83 % N

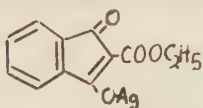
Ein halogenhaltiges 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das sich bei gleicher Temperatur zersetzt, wurde auch aus dem Reaktionsprodukt von 1-Br-indanon₂ mit SeO₂ erhalten. Die Oxydation mit SeO₂ hat aber wenig Aussichten auf

präparativen Erfolg. Sowohl beim Kochen in Dioxan als auch bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 40°C (Reaktionszeit 12 Stunden), wurde in der Hauptsache nur polymeres, in Äther unlösliches Produkt erhalten. Wenig Substanz, die wahrscheinlich Bromdiketon ist, war mit Äther extrahierbar. Es gibt mit der oben angegebenen schwefelsauren DNP-Lösung ein rotes Dinitrophenylhydrazon, das sich bei ca. 135° zersetzt.

b) U m s e t z u n g v o n 2-Br - 2 - C a r b ä t h - o x y - 1,3 - D i k e t o i n d a n m i t S i l - b e r - A z e t a t i n A l k o h o l .

Kochten wir diesen Ester (6,57 g, 22 mMol), den wir uns nach Flatow³²⁾ aus Diketo-hydrinden-carbonsäureester zubereiteten, drei Stunden in 75 ml trockenem C₂H₅OH mit der normalen Menge Ag-Azetat, so schied sich beim Erkalten ein grauer Niederschlag ab, der aber zum größten Teil in Pyridin löslich war. Diese Pyridinlösung hinterließ beim Einengen (40-50°C an der Wasserstrahlpumpe) ein gelbes Silbersalz. Durch Einengen der übrigen Reaktions-Lösung fiel ebenfalls dieses Salz aus. Es ließ sich aus CH₃OH umkristallisieren. Ausbeute etwa 2,5 g.

Die Analyse läßt auf das Silbersalz des 1,3-Diketo-hydrinden-carbonsäureesters schließen, dessen Alkali-Salze auch gelb gefärbt sind.



Einwaage: 4,822 mg

gefunden: 7,895 mg CO₂; 1,367 mg H₂O

gef.: 44,68 % C; 3,17 % H

ber.: 44,44 % C; 2,79 % H.

C₁₂H₉O₄Ag (325,072)

Diese Reaktion bestätigt die allgemeine Regel, daß substituiertes Brom zwischen einer Keto- und einer Carboxyl-Gruppe als Kation reagiert³³⁾. Auch 2-Brom-1,3-diketo-indan liefert beim Kochen mit H₂O unterbromige Säure³³⁾.

VII BIS-Beta-INDANON (Ketol vom Beta-Indanon)

als ungewolltes Produkt beider Beta-indanon-Darstellung.

Als wir rohes Beta-Indanon, wie es nach dem Kochen von

2-Methoxy-indanol-1 in verdünnter Schwefelsäure ausfällt, in Äther aufnehmen, diese Lösung mit NaHCO_3 -Lösung etwas neutralisierten, den Äther an der Wasserstrahlpumpe abgezogen und den festen Rückstand dann aus Methanol/Wasser (1:2) umkristallisierten, erhielten wir Bis-beta-indanon. Die Mutterlauge reagierte schwach sauer.

Wir können keine Darstellungsvorschrift für diese Substanz angeben, da aber in der Literatur bisher nur das Anhydro-bis-beta-indanon³⁰⁾ aufgeführt ist, wollen wir unsere Analysen angeben.

Nach nochmaliger Umkristallisation aus CH_3OH und Trocknen bei $80^\circ/0,1$ Torr wurde die Substanz zur Analyse gebracht: Fast farblose glitzernde Blättchen
langsame Zersetzung ab ca. 135°C .

Analysen:

Elementaranalyse: Einwaage: 3,878 mg

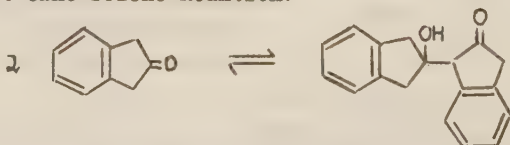
gefunden: 11,609 mg CO_2 ; 2,186 mg H_2O

gef.: 81,66 % C; 6,30 % H

ber.: 81,79 % C; 6,10 % H

Aldolspaltung (Ketolspaltung) :

Die Vereinigung von Aldehyden oder Ketonen, sei es durch saure oder basische Katalyse, zu Beta-Hydroxycarbonylverbindungen bezeichnet man heute allgemein als "Aldolkondensation"³⁴⁾, obwohl man im Falle von Ketonen auch den Ausdruck Ketol benutzt. Die Bildung des Bis-beta-indanon ist eine solche Reaktion:



Solche Reaktionen sind wie alle Additionen an die Carbonylgruppe Gleichgewichtsreaktionen. Bei Ketonen ist die Konzentration des Aldols im Gleichgewicht meist nur gering. Die Aldole können durch Alkali und Säuren wieder in die Ausgangskomponenten gespalten werden. Wir versuchten mit Erfolg, die Natur des von uns vermuteten Bis-beta-indanon durch Rückspaltung in Beta-indanon zu

beweisen. Da Beta-indanon wasserdampf­flüchtig ist, mußte es möglich sein, dieses aus dem Spaltungs­gleichgewicht zurückzugewinnen. Tatsächlich gelang das in folgendem Versuch sehr gut:

1 g des nach der Analyse vermuteten Bis-beta-indanons wurden in 50 ml Wasser unter Zugabe von 1 ml (Naßvolumen) eines schwach basischen Ionenaustauschers (Amberlit IR 45-Polyesterharz, sek.Amin) in üblicher Weise der Wasserdampfdestillation unterworfen. Später wurde noch 1 ml Ionenaustauscher nachgegeben, da der Ionenaustauscher sich anscheinend etwas zersetzte (Braunfärbung).

Die Ausbeute an Beta-indanon (Smp.55-58°C):0,76 g(76% d.Th.) Mit Na-Bikarbonat als Katalysator waren die Ausbeuten geringer. Bei der Wasserdampfdestillation von 1 g Bis-beta-indanon in 100 ml 2 n Schwefelsäure kristallisierte im Destillat kein Beta-indanon aus. Der ungelöste Rückstand im Kolben (mindestens 71 % der eingesetzten Menge) zeigte den Rohschmelzpunkt (163-165°C) des Anhydro-bis -beta-indanons (Anhydro-bis- β -hydrindon). Dieses Produkt wird als Nebenprodukt bei der Wasserdampfdestillation des Betaindanons aus saurer Lösung wohl immer mit entstehen. Es wurde von Heusler und Schieffer auch präparativ gewonnen. (Smp. um 170°)³⁰).

EXPERIMENTELLER TEIL

I Zur Darstellung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.

a) Darstellung von 2-A c e t y l -1,3- d i k e t o i n d a

Bei ständigem Rühren werden in 900 ml trockenem Benzol 39,1 g (1 Mol) zerkleinertes Kalium mit 1 Mol absolutem Methanol versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt, bis alles Kalium sich umgesetzt hat. Zur erkalteten Lösung gibt man das Gemisch von je einem Mol trockenem Aceton und Phtalsäuredimethylester oder Phtalsäurediäthylester (es wurde kein Ausbeuteunterschied festgestellt). Darauf wird 8 Stunden am Rückfluß gekocht. Über Nacht abgekühlt, erhält man einen steifen Brei, der abgenutscht, mit Ather ausgewaschen und dann in 715 ml verd.Salzsäure (1:4) mittels eines Ultra-Turrax kräftig aufgerührt wird. Das Triketon scheidet sich in der Hauptsache ölig aus. Das ölige Produkt wird aber fest, wenn man es an der Wasserstrahlpumpe einige Zeit absaugt. Die salzsaure Lösung wird ausgeäthert und nach vorsichtigem Einengen an der Wasserstrahlpumpe mit der Hauptmenge vereint.

Dieses Rohprodukt wird dann in einem Säbelkolben bei 150°-160° Badtemperatur/0,1 Torr destilliert. Das Destillat kristallisiert hellgelb. Bei schneller Abschreckung sogar farblos (wahrscheinlich Enolform)

Ausbeute: ca. 68 g (36 %)

Zur weiteren Reinigung wurde einmal aus CH_3OH umgefällt (35 %). Dann in 750 ml CH_3OH in der Hitze gelöst und mit 750 ml kochendem Wasser verdünnt. Bei langsamen Abkühlen kristallisiert die Substanz sehr schön in gelben Nadeln aus. Sie wird bei 90°C getrocknet.

Smp. 110-112°C (Literatur 110-110,5°C) Ausbeute: 58,5 g
(31 % d.Th.)

Mit Natriumalkoholat in ähnlicher Benzol-Verdünnung erhielten wir nur Ausbeuten um 20 Prozent.

b) Darstellung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan.

Es wird eine ätherische Hydroperoxyd-Lösung zubereitet, indem man reinen Diäthyläther mit der üblichen 30-prozentigen Wasserstoffperoxyd-Lösung schüttelt (je 85 ml Äther mit 50 ml H_2O_2 -Lösung). Die wässrige Phase wird nach kurzem Stehen abgetrennt und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wurden so durch Schütteln mit der entsprechenden Menge H_2O_2 -Lösung in einem Gang bis 1200 ml ätherischer H_2O_2 -Lösung hergestellt. Diese Lösung ist etwa 3-prozentig in Bezug auf H_2O_2 . Der Gehalt an H_2O_2 wird jeweils durch Titration mit $n/20 \text{ KMnO}_4$ -Lösung festgestellt: 1 ml der Lösung werden in 25 ml H_2SO_4 (1:3), nach Verdünnung mit 200 ml dest. H_2O , in der üblichen Weise titriert.

38 g (0,202 Mol) 2-Acetyl-1,3-diketoindan werden in 1060 ml einer ätherischen H_2O_2 -Lösung (0,029 $\mu\text{H}_2\text{O}_2$ /1 ml) gelöst.- Es entfallen so auf 1 Mol Triketon etwa 4,5 Mol H_2O_2 .- Diese Lösung wird nach Zugabe von 31,7 g Na_2SO_4 als Trockenmittel 5 1/2 Tage auf dem Wasserbad bei guter Kühlung am Rückfluß gekocht. Dann wird die Reaktionslösung zur Zerstörung des Peroxyd-Überschusses vom Na_2SO_4 entfernt und bei Eiskühlung solange mit Portionen von Schwefliger Säure geschüttelt, bis sie die Orange-Färbung mit Titanylsulfat-Lösung nicht mehr gibt. Der ätherische Teil wird abgetrennt und die wässrige Phase solange mit Äther ausgeschüttelt, bis mit 2 n NaOH-Lösung kaum noch eine Blaufärbung (durch Verseifung des Esters in der Wasserphase) feststellbar ist. Die gesammelten Ätherauszüge werden über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther sodann an der Wasserstrahlpumpe völlig eingeeengt. Mit wenig Chloroform digeriert geht der Reduktonester in Lösung, während etwa 4,8 g (14,3 % d.Th. Phthalsäure zurückbleiben. Der Chloroformauszug wird wieder an der Wasserstrahlpumpe (bei Zimmertemperatur) eingeeengt und mit Essigester/Gasolin umkristallisiert. (Siedepunkt des Gasolins etwa 35-75°C). Das erste Kristallisat bekommt man völlig rein, wenn man es nocheinmal umkristallisiert und mit wenig kaltem Diäthyläther auswäscht. Die

Ausbeute-Erhöhung durch weiteres fraktioniertes Umkristallisieren der Mutterlaugen ist sehr mühselig. Wir kamen nur zu Reinausbeuten von 10,5-12,5 g (25-30 % d.Th.)
farblose glänzende Blättchen Smp. 96°C.

II/III Verseifung von 2-Acetoxy-1,3-diketoindan und Isolierung des Reduktons.

a) Verseifung und Aufarbeitung.

3 g (0,0147 Mol) 2-Acetoxy-1,3-diketoindan werden unter gereinigten Stickstoff^{+) in einem 100 ml Kutscher-Steudel-Extraktor mit 4 Äquivalenten etwa 2 n-NaOH-Lösung versetzt. Durch Rühren oder Schütteln bei Zimmertemperatur geht der Ester sehr schnell in eine tiefblaue Lösung über. Nach 1/2 Stunde Reaktionszeit wird mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure (etwa 0,6 n, auf die verwendete Lauge eingestellt) die eingestzte Lauge neutralisiert. Die Lösung ist jetzt rotorange gefärbt und schwach sauer. Sie wird 2 1/4 Stunden mit Diäthyläther (an einer basischen Aluminiumoxyd-Säule von Peroxyden befreiter Äther) extrahiert. Der Ätherextrakt wird noch unter dem Schutzgas abgekühlt und dann bei Zimmertemperatur im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eingeengt. Vollständige Trocknung erfolgt durch 1/2-stündiges Absaugen bei 55°C/0,1 Torr und Aufbewahrung im Vakuumexsikkator.}

Der rosafarbene Extrakt 2,28 g (95,8 %) wird fein zerrieben und bei 110-115°C Badtemperatur/0,1 Torr gegen einen mit Wasser gekühlten Glasfinger sublimiert.

Die Ausbeute an sublimiertem orange- bis rosafarbenen Produkt ist 50 % d.Th., bezogen auf engesetzten Ester. Der Gehalt an Redukton dieses Sublimationsproduktes ist

90 % d.Th. (bestimmt durch indirekte Titration
mit einer n/100 J₂-Lösung in einer
Citrat-Puffer-Lösung vom pH 4)

+) Zur Reinigung von Sauerstoff dient die Fieser-Lösung
(J.Am.Chem.Soc. 46,2639 (1924))

b) Weitere Reinigung und Analysen des Reduktons.

b₁) Wiederholte Sublimation des unter II/IIIa erhaltenen Roh-Reduktons gegen Wasserkühlung bei 110°C Badtemperatur/0,1 Torr ergibt gelborangene Kristallnadeln, die beim langsamen Erwärmen auf dem Kofler-Tisch heller werden und bei 121° erweichen.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

(Nach 50 min Trocknen bei 40°C/0,1 Torr)

Einwaage: 5,025 mg; gefunden: 12,173 mg CO₂; 1,752 mg H₂O.

gef. : 66,11 % C; 3,90 % H

C₉H₆O₃ (162,14) ber. : 66,66 % C; 3,73 % H.

Zu niedrige Kohlenstoffwerte wurden auch schon in vorhergehenden Analysen sublimierten Reduktons gefunden:

66,09 % C bzw. 66,31 % C

(3,77 % H) (3,78 % H)

Indirekte jodometrische Titration:

Vorgelegt wurden: 25 ml Citrat-Puffer-Lsg. pH 4.

1 ml Stärkelösung

40 ml n/100 Jodlösung.

Bei diesen jodometrischen Titrationen wird der Faktor der n/100-J₂-Lösung jeweils in derselben Lösung mit n/100-Na₂S₂O₃-Lösung bestimmt, da der Titer einer n/100-J₂-Lösung nicht sehr konstant ist und der Umschlagspunkt in geringem Maße konzentrationsabhängig ist.

Selbstverständlich werden die Titrationen alle unter reinem Stickstoff durchgeführt.

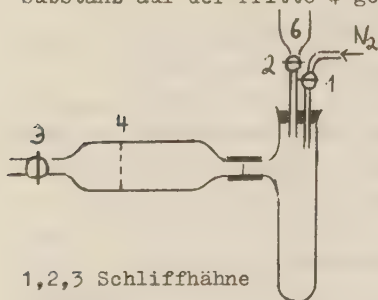
1 ml n/100-J₂-Lösung entspricht 0,81 mg Redukton (162)

Einwaage: 1) 18,32 mg Redukton werden durch Umschütteln in Lösung gebracht. Nach 1/4 Stunde mit n/100-Thiosulfatlösung zurücktitriert, waren verbraucht: 21,5 ml n/100-J₂-Lösung, das entspricht $21,5 \cdot 0,81 = 17,42$ mg Redukton
(95,2 % d.Th.)

Einwaage: 2) 48,87 mg Redukton (jetzt 100 ml Jodlösung vorgelegt, den Puffer wie bei 1),
Verbraucht nach 1/4 Stunde: 57,25 ml n/100 J₂-Lsg.
entspricht: $57,25 \cdot 0,81 = 46,37$ mg Redukton
(94,7 % d.Th.)

b₂) Auswaschen mit Toluol und wiederholte Sublimation.

351 mg (558 mg) einmal sublimiertes Redukton (s.II/IIIa) werden unter N₂ mit 3 ml (6 ml) reinem Toluol kurz bis zum Sieden erhitzt. Das Toluol wird dann über die Fritte 4 abdekantiert und die Substanz noch zweimal mit je 6 ml (9 ml) Toluol kalt nachgewaschen und mit diesem Toluol die Substanz auf der Fritte 4 gesammelt.



Das Toluol kann bei geöffnetem Hahn 3 und geschlossenen Hähnen 1 u. 2 im Vakuum abgesaugt werden, wobei bei 4 mit einem Föhn von außen etwas erwärmt wird.

1,2,3 Schliffhähne

4 Fritte

5 Verbindungen mit Polyäthylen-Schlauch

6 Einfüllstutzen

(Der auftretende Substanzverlust ist gering (< 10 %))
Nach dem Absaugen wird die kalte Apparatur bei 5 geöffnet und die Substanz zur Sublimation gegen Wasserkühlung gebracht (Badtemperatur 110°/0,1-0,3 Torr). Die durch Sublimation erhaltenen orangegelben Nadeln erscheinen gepulvert mehr rosafarben. Smp. 127-130°

Dieses Produkt konnte indirekt zu 100 % und 98,6 % titriert werden.

b₃) Analysen des nach b₂) gereinigten Produktes:

Indirekte jodometrische Titration unter N₂:

Vorgelegt: 25 ml Citrat-Puffer-Lösung pH 4

1 ml Stärkelösung

40 ml n/100-J₂-Lösung (eingestellt wie in b₁)

Einwaage: 24,5 mg Redukton (nach b₂)

Verbraucht nach einer 1/4 Stunde: 30,3 ml n/100-J₂-Lsg.

Das entspricht: 30,3 · 0,81 = 24,5 mg (100 %) Redukton

Vorgelegt: 25 ml Standardazetat-Lösung (pH 4,6), die im Reaktionsgefäß noch einmal unter N_2 ausgekocht wurde.

1 ml Stärkelösung

40 ml n/100- J_2 -Lösung.

Einwaage: 15,57 mg Redukton (nach b_2 , aus einem zweiten Ansatz).

Verbraucht nach 1/4 Stunde: 18,95 ml n/100- J_2 -Lösung.

Das entspricht: $18,95 \cdot 0,81 = \underline{15,35 \text{ mg (98,6 \%)} \text{ Redukton.}}$

Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab:

$C_9H_6O_3$ (162,14) Einwaage: 4,714 mg

gefunden: 11,449 mg CO_2 ; 1,635 mg H_2O

gef.: 66,29 % C; 3,88 % H.

ber.: 66,66 % C; 3,73 % H.

Direkte jodometrische Titration nach (b_2) gereinigten Produkts.

Vorgelegt: 25 ml unter N_2 ausgekochte Standard-Azetat-Lösung (pH 4,6) und 1 ml Stärkelösung.

Einwaage: 14,03 mg; die Substanz löst sich mit rot-oranger Farbe.

Die Titrationswerte mit n/100- J_2 -Lösung sind bereits im Theoretischen Teil (IIIb, Tabelle Ia) aufgeführt.

Direkte jodometrische Titration nach (b_2) gereinigten Reduktons (Smp. ca. $125-126^\circ C$), das noch einmal schnell bei erhöhter Temperatur gegen Wasserkühlung sublimiert wurde (Badtemperatur $160^\circ / 0,1$ Torr). Das sublimierte Produkt erschien mehr amorph, die Farbe war gelb bis orange. Auf dem Kofler-Tisch hellte es um 100° deutlich auf. Starkes Schmelzen bei $123^\circ C$.

Vorgelegt: 25 ml Standard-Azetat-Lösung, 1 ml Stärkelösung.

Einwaage : 13,39 mg.

Die Titrationswerte mit n/100- J_2 -Lösung sind bereits im Theoretischen Teil (IIIb, Tabelle Ib) aufgeführt.

IV Darstellung des Dienoläthers des Reduktions und des Enoläthers des 1,3 -Diketoindans (1,2-Dimethoxy-indenon-3 (E) und 1-Methoxy-indenon-3 (F).

a) Darstellung des 1,2 -Dimethoxy-indenon-3 (E):

Zu 264 mg (1,6 mmol) gepulverten Reduktions (nach II/III a sublimiert) gaben wir (unter Schutzgas) einen Überschuß einer frisch destillierten kalten Diäthyläther-Lösung in Diäthyläther. Es trat sofort Reaktion ein. Die entstandene tieforangene Lösung wurde nach kurzer Zeit auf eine mit Silikagel (nach Riedel de Haen für Verteilungs-chromatographie, zusätzlich 3 Stunden bei 150-140°C getrocknet; Gewichtsverlust: 9-10 %) als stationäre Phase gefüllte Säule gegeben. Als mobile Phase enthielt die Säule über basischem Aluminiumoxyd (Woelm) gereinigten Diäthyläther. Jetzt erst stellten wir fest, daß ein Teil der Substanz nicht umgesetzt war, was bei der starken Färbung übersehen wurde.- Gab man auf die Adsorptionssäule weiter reinen Äther nach, so wanderte in der Front eine orangene Zone, die (getrennt aufgefangen) beim Eindunsten bereits in orangenen Nadeln kristallisierte. Sie sublimierte außerordentlich leicht bei 80°C Badtemperatur/0,1 Torr. Ausbeute nach erster Sublimation ca. 100 mg (ca. 33 % d.Th.) Sicherlich läßt sich die Ausbeute bei wiederholten Darstellungen verbessern, da ja, wie oben angegeben, die Reaktion nicht vollständig war.

Weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus wenig CH₃OH und zweimalige Sublimation bei 80°C/0,1 Torr.

Orangene Nadeln. Smp. 93°C

Elementaranalyse:

C ₁₁ H ₁₀ O ₃ (190,19)	Einwaage: 4,392 mg
	unverbrennbarer Rest: 0,024 mg
	unter Abzug des Restes beträgt die
	Einwaage: 4,368 mg
	gefunden: 11,104 mg CO ₂ ; 2,123 mg H ₂ O
	<u>gef. : 69,36 % C; 5,44 % H</u>
	<u>ber. : 69,46 % C; 5,34 % H</u>

b) Darstellung von 1-Methoxy-indenon (F):

1 g (6,85 mmol) reines^{+) 1,3-Diketoinan} werden in 50 ml trockenem Diäthyläther und 10 ml absolutem CH_3OH gelöst. Dazu gibt man in drei Portionen einen Überschuß einer trockenen und alkalifreien ätherischen Lösung von Diazomethan (übliche Lösung, s. Lehrbuch "Gattermann-Wieland"). Nach $\frac{3}{4}$ Stunde Reaktionszeit bei Zimmertemperatur, wird die Probe, nachdem sie auf einen Überschuß von Diazomethan positiv war, bei Zimmertemperatur an der Wasserstrahlpumpe völlig eingeeengt und das gewünschte Produkt direkt aus dem Reaktionskolben bei $80^\circ\text{C}/0,1-0,3$ Torr gegen einen Kühlfinger destilliert. Am Kühlfinger kristallisiert die Substanz in gelben Nadeln, die nur wenig verunreinigt sind (Smp. $48-65^\circ\text{C}$). Diese Rohausbeute war: 1,02 g (93 % d.Th.)

Nach Umkristallisation aus wenig absolutem Methanol und Sublimation bei $50-55^\circ\text{C}$ Badtemperatur/0,1 Torr, bekommt man gelbe Nadeln vom Smp. $68-69^\circ\text{C}$. Ausbeute: 0,8g (73% d.Th.) (Der erste Teil des Sublimats muß wiederholt sublimiert werden).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ (160,16) Einwaage: 4,759 mg
 gefunden: 13,07 mg CO_2 ; 2,23 mg H_2O .
 gef.: 74,95 % C ; 5,24 % H.
 ber.: 74,99 % C ; 5,04 % H.

+) Das eingesetzte 1,3-Diketoinan, leicht gelbe Kristallnadeln (aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ /Benzol), wurde zuvor noch einmal sublimiert (Badtemperatur $80^\circ\text{C}/0,1$ Torr). Die Substanz scheidet sich in völlig farblosen Kristallen am wassergekühlten Sublimationsfinger ab. Bei langsamen Erwärmen auf dem Kofler-Schmelzpunkts-Tisch, tritt schon vor dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt ($127-129^\circ\text{C}$) Umwandlung ein (wschl. Kondensation). Bringt man die Substanz auf den bereits 120°C heißen Tisch, so schmilzt sie bei 127°C).

V Reduktion von Ninhydrin mit KBH_4 und Isolierung eines
blauen Bleisalzes.

Zur Durchführung dieser Reaktion unter Luftausschluß diente ein 1-ltr-Schütteltrichter, der mit einer Stickstoff-Zu- und Ableitung und einem Einfülltrichter versehen war. Der Ausfluß des Trichters war mittels eines Gummistopfens luftdicht mit einer G_4 -Fritte (Schott) verbunden, die (ebenfalls mit einem Gummistopfen) auf einer Saugflasche saß.

Zu der Lösung von 0,947 g KBH_4 ($1/4$ molare Menge + 10 %) in 25 ml n/20 -Natronlauge, im unten verschlossenen Trichter, wurden (bei Durchleiten von N_2 als Schutzgas) innerhalb 2 Stunden die Lösung 3,78 (21 mmol) Triketoindan-Hydrat langsam zugegeben, wobei zuweilen umgeschüttelt wurde. Der Einfülltrichter wurde sodann mit wenig destilliertem Wasser nachgespült und die blaue bis blauviolette Lösung im Trichter (nach 5 min) mit 39,6 ml verdünnter Essigsäure (1:10) und nach 18 min mit noch einmal 6 ml Eisessig angesäuert. Jetzt wurden 8,07 g $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 48 ml H_2O zugegeben und die Lösung dann mit 6 g Ätznatron (gelöst in 150 ml H_2O) auf etwa pH 5,8 abgestumpft. Hierbei fiel ein tiefblaues Bleisalz aus, das, nach Evakuieren der Saugflasche und des Frittenraumes, durch Öffnen des Schütteltrichter-Hahnes abgesaugt wurde. Der Niederschlag, auf der Fritte mit wenig Wasser und genügend Aceton ausgewaschen, wurde im Vakuumexsikkator über P_2O_5 völlig getrocknet.

Ausbeute: 1,486 g (19 % , bezogen auf divalentes Salz des
Reduktions ; anderer Ansatz: 21 %)

Das blaue Bleisalz behält im trockenem Zustand im Vakuumexsikkator seine Farbe, wird aber an der Luft bald farblos. Sehr langes Aufbewahren scheint sich nicht zu empfehlen.

Analysen:

(hierzu wurde das erhaltene Bleisalz nicht weiter gereinigt.)

Einwaage: 6,3 mg

$C_9H_4O_3Pb$ (367,3)

für divalentes Salz

des 1,2-Dihydroxy-indenon-3

- ohne H_2O

gefunden: 7,01 mg CO_2 ; 1,169 mg H_2O .

3,246 mg Rückstand

gef.: 30,41 % C; 2,08 % H.

ber.: 29,43 % C; 1,097% H.

Einwaage: 5,337 mg

$C_9H_6O_4Pb$ (385,35)

für divalentes Salz

des 1,2-Dihydroxy-indenon-3

-mit 1 H_2O

gefunden: 5,459 mg CO_2 ; 0,96 mg H_2O .

Einwaage: 81,73 mg

gefunden: 61,17 mg $PbSO_4$

gef.: 27,91% C; 2,01% H; 51,12% Pb.

ber.: 28,05% C; 1,57% H; 53,37% Pb.

VI Andere Syntheseversuche.

a₁) Darstellung von 1-Brom-indanon-2.

In Chloroform:

5 g (38 mmol) Indanon-2 (an der Ölpumpe bei 40°C getrocknet) werden in 40 ml reinem $CHCl_3$ gelöst und mit 1,94 ml Brom in 15 ml $CHCl_3$ versetzt. Die Bromwasserstoffentwicklung setzt unmittelbar ein und man engt die Reaktionslösung nach etwa 5 min an der Wasserstrahlpumpe (bei 25°C) völlig ein. Vorsichtige Umkristallisation aus CH_3OH und Trocknung ergibt: 3,8 g Bromketon (47,5 % d.Th.)

Smp.: 88,5 - 91°C

Anmerkung: Bei der Durchführung in $CHCl_3$ tritt häufig unverhofft starke Verharzung ein. Bei Benutzung von Benzol als Lösungsmittel treten diese Schwierigkeiten nicht auf.

In Benzol:

2,74 g (20,7 mmol) reines Indanon-2 werden in 40 ml trockenem Benzol gelöst und mit 3,32 g (1,05 ml) Brom in 15 ml Benzol versetzt. Nach etwa 5 min wird wie oben eingengt, der trockene Rückstand aus C_2H_5OH umkristalli-

siert und das Kristallisat bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 2,82 g (64,5 % d.Th.)

Smp.: 90-91°C.

a₂) Erstmalige Darstellung von 1-Br-3-isonitroso-indanon-2.

Isonitrosierung von reinem 1-Br-indanon-2 und

Analysen des 1-Br-3-isonitroso-indanon-2.

6,63 g (31,4 mmol) 1-Br-indanon-2 werden in 50 ml absolutem Benzol und 5 ml Äther gelöst und die gekühlte Lösung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Zur Lösung, die jetzt eine Temperatur von etwa 6°C hat, gibt man 4,7 ml Isoamylnitrit (etwas Überschuß). Die Lösung wird weinrot und die Temperatur steigt auf 14°C. Durch Entfernung der Kühlung läßt man die Temperatur der Lösung innerhalb etwa 7 min auf 25-30°C kommen (notfalls ganz gelinde erwärmen, aber die angegebene Temperatur nicht überschreiten). Bei dieser Temperatur beginnt die Auskristallisation des Nitrosokörpers und es wird mit Beginn seiner Abscheidung der Reaktionskolben sofort wieder mit Eiswasser umgeben. Nach 1 1/2 Std. wird das Produkt abfiltriert, mit wenig Benzol ausgewaschen und bei 40°C/0,1 -0,5 Torr getrocknet. Sehr reine hell-ockerfarbene Kristalle. Zers.ab 170°C

Ausbeute: 3,7 g (49 % d.Th.)

Analysen:

Zur Analyse wurde das Produkt vorsichtig aus Athanol umkristallisiert und bei 40°C/0,05 Torr getrocknet.

hellockerfarbene Nadeln Zers.170-174°C

$C_9H_6BrNO_2$ (240,06)

Einwaage: 4,494 mg; gefunden: 7,448 mg CO₂; 1,119 mg H₂O.

Einwaage: 3,327 mg; gefunden: 0,175 ml N₂ bei 27°C/726 Torr.

Einwaage: 96,78 mg; gefunden: 31,97 mg Br (Aufschluß mit Na₂O₂ in der Wurzschmitt-Bombe, Titration nach Volhard.)

gef.: 45,23 % C ; 2,79 % H ; 33,1 % Br ; 5,72 % N.

ber.: 45,03 % C ; 2,52 % H ; 33,29% Br ; 5,83 % N.

Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Heizmikroskop der Firma H.Bock, Frankfurt/M. bestimmt. Sie sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Frl.H.Pohnert und Herrn H.Zankl am hiesigen Institut sowie von Dr. Ing.A.Schoeller, Kronach, durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

Besonders hingewiesen werden muß auf die wertvolle Monographie von H.v.Euler und B.Eistert "Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate" (Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1957)

- 1) Diplomarbeit von H.Frölich, Erlangen 1958, bei Prof.
Dr.G.Hesse.
- 2) F.Petuely und F.Bauer, Monatsh.Chem.83,758(1952)
- 3) G.Hesse, F.Fürisch, K.Renner, Ber.dtsch.Chem.Ges.89,2137 (1956)
- 4) S.Ruhemann, J.Chem.Soc., London 99, I, 792 (1911)
ebenda 99, II, 1306 (1911)
- 5) R.Abderhalden, Z.physiol.Chem.252, 81 (1938)
Chem.Abstr.(1943)1387⁸
- 6) A.Hantzsch, Ber.dtsch.Chem.Ges.54 1271 (1921)
A.Schönberg u.R.Moubasher, J.Chem.Soc., London(1949), 213
- 7) D.A.MacFadyen u.Nathalie Fowler, J.Biol.Chem.186, 13(1950)
- 8) A.Hantzsch, Ber.detsch, Chem.Ges.54, I, 1267 (1921)
- 9a) L.Holleck, L.S.E.Khalafalla u.A.M.Shams El Din
Naturwiss.42, 558(1955)
- 9b) L.Holleck, O.Lehmann u.A.Mannl, Naturwiss.47, 108 (1960)
- 10) A.K.Vlček, E.Špalek u.L.Krátky
Chem.abstracts (1951), 2337 b
Collection Czechoslov.Chem.Communs 15, 340-55 (1950)
- 11) C.H.Hassall, J.Chem.Soc., London, (1948), 51
- 12) Schwerin, Ber.dtsch.Chem.Ges.27, 105
- 13) Kilgore, Ford u.Wolfe, Ind.Eng.Chem.(1942), 34, 494
- 14) A.v.Bayer u.V.Villiger, Ber.dtsch.Chem.Ges.32, 3625(1899)
ebenda 33, 858(1900)
- 15) Volker Franzen, "Reaktionsmechanismen", 1.Folge, S.73.
Dr.A.Hüthig Verlag GMBH, Heidelberg
- 16) R.Criegee, Lieb.Ann.Chem.560, 127 (1948)
- 17) B.Eistert, W.Reis, Ber.dtsch.Chem.Ges.87, 93(1954)
ebenda 87, 108(1954)
- 18) H.A.Staab, "Einführung in die Theoretische Org.Chemie."
Verlag Chemie, Weinheim (1959)

- 19) Ramat-Lucas et M.J. Hoch. Bul. Soc. Chem. France (5)
II, 327 (1935)
- 20) L.J. Bellamy, "Ultrarot-Spektren und chem. Konstitution".
Steinkopff, Darmstadt (1957)
- 21) W. Brügel "Einführung in die Ultrarotspektroskopie"
Steinkopff, Darmstadt (1957)
- 22) Francis, J. Chem. Physics, 18, 861 (1950)
- 23) W.H. Perkin, jun., W. Morell Roberts u. Robert Robinson.
J. Chem. Soc. London Vol. 101, 234 (1912)
- 24) H. Hennecke, "Chemie der Beta-Dicarbonyl-Verbindungen".
Berlin-Göttingen-Heidelberg (1950), S. 28
- 25) H.A. Staab "Einführung in die Theoretische Org. Chemie."
Verlag Chemie, Weinheim (1959) S. 629
- 26) F. Arndt, B. Eistert, Ber. dtsch. Chem. Ges. 62, 36 (1929)
ebenda 68, 1572 (1935)
- 27) G. Hesse, G. Krehbiel u. F. Rämisch Lieb. Ann. Chem. 592, 137
(1955)
- 28) J. Schmidt u. Mitarbeiter, Z. Ang. Chem. 71, 180 (1959)
- 29) P. Pfeiffer und T. Hesse, J. Prakt. Chem. 158, 315-20
- 30) Heusler u. Schieffer, Ber. d. dtsch. Chem. Ges. 32, 30
- 31) A. Creeth u. J.F. Thorpe, J. Chem. Soc., London 93, 1507 (1908)
- 32) Flatow, Ber. dtsch. Chem. Ges. 34, 2145
- 33) P. Fresenius, "Über positives Halogen", Z. Ang. Chem. 64, 470
(1952)
- 34) V. Franzen, "Reaktionsmechanismen", 1. Folge, S. 95
Hüthid Verlag, Heidelberg.

LEBENS LAUF

Am 9.10.1929 wurde ich, Heinrich Frölich, als viertes Kind des Eisenbahnschlossers Heinrich Frölich und seiner Ehefrau Katharina, geb. Wassmuth, in dem Kasseler Vorort Oberzwehren geboren.

Vom sechsten bis zum zehnten Lebensjahr besuchte ich die Volksschule Oberzwehren und begann Ostern 1940 mit meiner Schulausbildung in der ehemaligen Oberrealschule I in Kassel. Evakuierung und zeitweiser Schulausfall in den Kriegsjahren 1943, 1944 und im Jahre 1945 blieben mir nicht erspart. Erst im Frühjahr 1946, jetzt im Realgymnasium Wesertor mit einer zweiten Kasseler Schule vereinigt, begann meine Schule wieder mit einem ordentlichen Unterricht.

Am 11. September 1949 bestand ich die Reifeprüfung am Realgymnasium Wesertor zu Kassel.

In der Zeit vom Oktober 1949 bis Oktober 1950 arbeitete ich in einem chemischen Betrieb (Spinnfaser AG -Kassel), in dem ich auch während meiner Studienzeit noch öfters Verdienst fand.

Zum Wintersemester 1950/51 begann ich mein Chemiestudium an der Hochschule Bamberg, wo ich am 10.12.1953 die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand.

Zum Wintersemester 1954/55 wechselte ich zur Universität Erlangen über. Dort bestand ich am 6. Juni 1956 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Meine Diplomarbeit "Versuche zu Reduktions-synthesen" führte ich in Erlangen bei Professor Dr. G. Hesse aus. Am 21.5.1958 erhielt ich das Diplom-Chemiker-Zeugnis.

